

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

#9

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Yuuichi FUKUSHIGE, et al.

Appln. No.: 09/894,827

Confirmation No.: 3721

Filed: June 29, 2001



Group Art Unit: 1752

Examiner: Not Yet Assigned

For: PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND RECORDING MATERIAL AND  
RECORDING PROCESS USING THE SAME

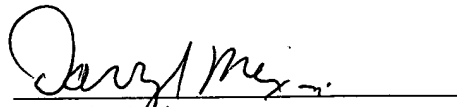
**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are two (2) certified copies of the priority documents on which  
claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to  
acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

  
Darryl Mexic  
Registration No. 23,063

SUGHRUE, MION, ZINN,  
MACPEAK & SEAS, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2000-199351  
Japan 2001-193126

DM/plr

Date: September 28, 2001



USSN 09/894,827 Q64663  
PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND  
RECORDING PROCESS USING THE SAME  
Darryl Mexic 202-293-7060  
1 of 2

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 6月26日

出願番号

Application Number:

特願2001-193126

出願人

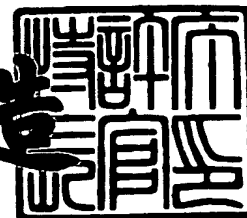
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 7月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3063159

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-01874

【提出日】 平成13年 6月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03B 7/004

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 福重 裕一

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 鷺巣 信太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-199351

【出願日】 平成12年 6月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光重合性組成物並びにそれを用いた記録材料及び記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも付加重合性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、有機色素と、下記一般式（I）で表される有機ホウ素化合物と、を有する光重合性組成物であって、前記有機色素1モルに対して単独又は複数種の前記有機ホウ素化合物を1モル以上有することを特徴とする光重合性組成物。

【化1】

## 一般式（I）



（一般式（I）中、Rは、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基、アルカリール基、置換アルカリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリサイタリック基、置換アリサイタリック基、複素環基、置換複素環基、及びこれらの誘導体、から選択され、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。また、これらのうち2個以上が直接又は置換基を介して連結して含硼素ヘテロ環を形成していてもよい。Xは、アルカリ金属、4級アンモニウム、ピリジニウム、キノリニウム、ジアゾニウム、モルホリニウム、テトラゾリウム、アクリジニウム、フォスフォニウム、スルフォニウム、オキソスルフォニウム、ヨードニウム、S、P、Cu、Ag、Hg、Pd、Fe、Co、Sn、Mo、Cr、Ni、As、Seを表す。）

【請求項2】 前記有機色素は、カチオン、アニオン、及びノニオンの少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の光重合性組成物。

【請求項3】 支持体上に記録層を有する記録材料であって、前記記録層は、請求項1又は2に記載の光重合性組成物を含むことを特徴とする記録材料。

【請求項4】 前記記録層は、それぞれ異なる色相に発色し、積層してなる

多色の多層記録層であることを特徴とする請求項 3 に記載の記録材料。

【請求項 5】 前記多色の多層記録層は、支持体上に、照射光の入射面から多層記録層の厚み方向に向かって、光源の中心波長  $\lambda_1$  の光に感光し発色する第 1 の記録層、中心波長  $\lambda_2$  の光に感光し、前記第 1 の記録層と異なる色に発色する第 2 の記録層、中心波長  $\lambda_i$  の光に感光し、前記第 1、第 2、 $\dots$ 、及び第  $i - 1$  番目の記録層と異なる色に発色する第  $i$  番目の記録層を、順に少なくとも  $i \geq 2$  以上で積層してなることを特徴とする請求項 4 に記載の記録材料。

【請求項 6】 前記多色の多層記録層は、発色色相の異なる各記録層間に中間層を有してなることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の記録材料。

【請求項 7】 前記多色の多層記録層は、照射光の入射面側である最外層に保護層を有することを特徴とする請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載の記録材料。

【請求項 8】 前記記録層は、感光感熱記録層であることを特徴とする請求項 3 ～ 7 のいずれかに記載の記録材料。

【請求項 9】 少なくとも、記録材料の記録層を画像様に露光し、該露光により光重合性組成物が潜像を形成する露光工程と、加熱により発色成分が潜像に応じて発色し、画像形成する発色工程と、記録層表面を光照射して形成画像を定着し、有機色素を消色する定着工程とを有し、前記記録材料は、請求項 8 に記載の記録材料であることを特徴とする画像記録方法。

【請求項 10】 前記露光工程は、波長の異なる複数の光源を用いることを特徴とする請求項 9 に記載の画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外～赤外領域にある各種光源の利用が可能な単色又は多色の記録材料及び記録方法に用いる光重合性組成物に関し、詳しくは、感度、保存性、光定着性、有機色素の消色性等の向上を図った光重合性組成物及びそれを用いた記録材料と記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、液状の現像剤等を用いず、廃棄物の発生のないドライタイプの画像記録方法が種々検討されており、中でも、光によって硬化する組成物を用いる方法が注目されている。

この方法は、露光することによって、記録材料中に含まれ、光によって硬化する組成物が硬化することによって潜像が形成される。一方、記録材料中の未露光部に含まれ、加熱によって発色若しくは消色反応に作用する成分が記録材料内で移動し、色画像を形成することを特徴とする。このような方式の記録材料を用いる場合、まず、光を画像原稿を通して記録材料上に露光し、該露光部を硬化させて潜像を形成した後、この記録材料を加熱することにより、未硬化部分（未露光部分）に含まれる発色若しくは消色反応に作用する成分を移動させ、可視画像を形成する。

この方式によれば、廃棄物の発生のない完全ドライシステムを実現することができる。

#### 【0003】

上記方式に用いる記録材料は、具体的には数種の種類があり、白黒画像の記録方式としても特徴のある方式であるが、特に、カラー画像の記録に有用な方式である。具体的な記録材料としては、例えば、特開昭52-89915号公報に開示されている2成分型の感光感熱発色記録材料が知られている。これは、2成分として、例えば、電子受容性化合物と電子供与性の無色色素を用い、光硬化性組成物をマイクロカプセルの内部若しくは外部、又は双方に含有する感熱発色型の記録材料である。

しかし、この記録材料は、マイクロカプセル内に含有する光硬化性組成物を十分に硬化させても、その硬化部における発色を十分に抑制することができない。このため、非画像部が着色してしまい、コントラストが低下する傾向がある。

#### 【0004】

非画像部の着色のない記録材料としては、例えば、特開昭61-123838号公報に開示される、酸性基を有するビニルモノマーと光重合開始剤からなる光重合性組成物を含有する層、隔離層及び電子供与性の無色色素からなる層を積層した記録材料が知られている。

この記録材料の場合、非画像部、即ち、光重合反応によって硬化した部分は酸性基の熱拡散性が無く、非画像部の着色はない。しかし、その一方で発色濃度自体がやや低いという欠点がある。

## 【0005】

また、同様の方式で、ネガ画像を得る方式として、特開平60-119552号公報に開示されている記録材料がある。これは、色素を漂白するモノマー又はプレポリマーと光重合開始剤とからなる光重合性組成物と、モノマー若しくはプレポリマーによって漂白される色素と、を隔離して存在させた記録材料であり、この記録材料も上述の記録材料と同様に、非画像部の着色はないが、発色濃度自体がやや低いという欠点がある。

## 【0006】

本出願人は、上記欠点に鑑みて、非画像部における着色を低減し、かつ高い画像濃度が得られる記録材料として、先に特開平3-87827号公報及び特開平4-211252号公報に記載の記録材料を提案した。前者の記録材料は、2成分型感光感熱発色記録材料中の2成分のうち、一方をマイクロカプセルに内包し、他方を光硬化性組成物の硬化性化合物として、或いは、他方を光硬化性組成物と共にマイクロカプセル外部に含有する記録材料である。また、後者の記録材料は、電子供与性の無色色素を内包するマイクロカプセルと、該マイクロカプセル外部に電子受容性化合物、重合性ビニルモノマー及び光重合開始剤を含有する光硬化性組成物と、を有する層を塗設した感光感熱記録材料である。

## 【0007】

このような感光感熱記録材料を用いてカラー画像の記録を行なうには、感光波長と発色色相が互いに異なる複数の記録層を支持体上に積層した記録材料を用いることによって達成することができる。

多色の感光感熱記録材料としては、例えば、本出願人提案の上記感光感熱記録材料を挙げることができ、具体的には、異なる波長の光に感光し、かつ異なる色相に発色する複数の記録層、即ち、中心波長 $\lambda_1$ の光に感光し発色する第1の記録層、中心は波長 $\lambda_1$ の光を吸収する中間層、中心波長 $\lambda_2$ の光に感光し、第1の記録層と異なる色に発色する第2の記録層、・・・、中心波長 $\lambda_{i-1}$ の光を吸収

する中間層、中心波長 $\lambda_i$ の光に感光し、第1、第2、・・・、及び第 $i-1$ 番目の記録層と異なる色に発色する第 $i$ 番目の記録層を、露光光源から支持体方向に順に、少なくとも $i \geq 2$ で積層され、このときの中心波長 $\lambda$ が $\lambda_1 < \lambda_2 < \dots < \lambda_i$ であることを特徴とする多色記録材料を挙げることができる。

## 【0008】

しかし、これらの記録材料は様々な用途に適用できるものの、いずれもUV光、短波可視光以外の光源では画像記録できず、小型で安価な赤外レーザーや青～赤色光を用いた使用は不可能であった。

## 【0009】

さらに、高速かつ高精細な画像形成を可能とするために、上記のような小型で安価な赤外レーザーや青～赤色光を用いる場合、記録層中に各照射光の吸収波長である紫外～赤外領域に吸収を有する色素等を導入しなければならない。ところが、これらの色素等、中でも可視光域に吸収のある色素等を使用した場合には地肌部が着色されてしまい、コントラストの低い低品位な画像しか得ることができない。一方、近赤外領域に吸収のある色素等を使用すれば地肌部の着色を少なくすることができるが、対応するレーザーが高価になってしまうといった欠点がある。

## 【0010】

一方、感圧発色型の記録材料として、例えば、米国特許第4399209号明細書、同第4440846号明細書等に関示されている感光感圧記録材料が挙げられる。これは、画像形成剤としての着色前駆体をマイクロカプセルに内包させた記録材料を用い、画像様に露光した後、均一に圧力等を付与することによって、光硬化していない領域のマイクロカプセルを破裂させ、カプセル内より放出した着色前駆体とカプセル外の現像剤とを反応させて可視化する。この多色の記録材料としては、米国特許第4842976号明細書、同第4576891号明細書等に記載のものを挙げることができる。

## 【0011】

しかし、この記録材料においても、光硬化させる組成の殆どが短波長下において感光性を有するものであるため、上記感光感熱記録材料と同様、いずれもUV

光、短波可視光以外の光源では画像記録できず、小型で安価な赤外レーザーや青～赤色光を用いた使用は不可能であった。

さらに、高速かつ高精細な画像形成を可能とするためには、やはり地肌部が着色されたり、コントラストの低い低品位な画像しか得ることができない等といった欠点があった。

#### 【 0 0 1 2 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、感度、保存性、光定着性、有機色素の消色性等の向上を図った光重合性組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、上記光重合性組成物を用いることで、現像液等の使用が不要、かつ廃棄物の発生のない完全ドライの処理系で、青～赤色レーザー又は小型で安価な赤外レーザー等を用いて記録することができ、かつ高感度で、コントラストの高い高画質な画像を形成できる白黒若しくはカラーの記録材料、及び記録方法を提供することを目的とする。

#### 【 0 0 1 3 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、支持体上に記録層の設けられた記録材料の上記記録層を構成する構成成分、及びこの記録材料を所望の画像形状に露光し、マイクロカプセル外部に存在させた、光重合して硬化する組成物（以下、「光重合性組成物」と称する。）を硬化して潜像形成した後、加熱又は加圧することで発色成分を発色させ、画像形成する記録材料の画像記録方法に関し、鋭意検討を重ねた結果、記録層中に特定の光重合開始剤を使用すること、また、画像形成後の記録層表面をさらに光照射することによって形成画像を定着し、かつ残存する光重合開始剤成分を消色すること、によって感度のみならず、コントラスト、画像品質に優れた高画質な画像を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

#### 【 0 0 1 4 】

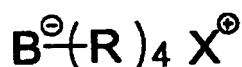
< 1 > 少なくとも付加重合性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、有機色素

と、下記一般式 (I) で表される有機ホウ素化合物と、を有する光重合性組成物であって、前記有機色素 1 モルに対して単独又は複数種の前記有機ホウ素化合物を 1 モル以上有することを特徴とする光重合性組成物。

【0015】

【化 2】

## 一般式 (I)



(一般式 (I) 中、R は、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基、アルカリール基、置換アルカリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリサイタリック基、置換アリサイタリック基、複素環基、置換複素環基、及びこれらの誘導体、から選択され、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。また、これらのうち 2 個以上が直接又は置換基を介して連結して含硼素ヘテロ環を形成していてもよい。X は、アルカリ金属、4 級アンモニウム、ピリジニウム、キノリニウム、ジアゾニウム、モルホリニウム、テトラゾリウム、アクリジニウム、フォスフォニウム、スルフォニウム、オキソスルフォニウム、ヨードニウム、S、P、Cu、Ag、Hg、Pd、Fe、Co、Sn、Mo、Cr、Ni、As、Se を表す。)

【0016】

<2> 前記有機色素は、カチオン、アニオン、及びノニオンの少なくとも一種であることを特徴とする上記<1>の光重合性組成物。

【0017】

<3> 支持体上に記録層を有する記録材料であって、前記記録層は、上記<1>又は<2>の光重合性組成物を含むことを特徴とする記録材料。

【0018】

<4> 前記記録層は、それぞれ異なる色相に発色し、積層してなる多色の多層記

録層であることを特徴とする上記<3>に記載の記録材料。

【0019】

<5>前記多色の多層記録層は、支持体上に、照射光の入射面から多層記録層の厚み方向に向かって、光源の中心波長 $\lambda_1$ の光に感光し発色する第1の記録層、中心波長 $\lambda_2$ の光に感光し、前記第1の記録層と異なる色に発色する第2の記録層、中心波長 $\lambda_i$ の光に感光し、前記第1、第2、・・・、及び第 $i-1$ 番目の記録層と異なる色に発色する第 $i$ 番目の記録層を、順に少なくとも $i \geq 2$ 以上で積層してなることを特徴とする上記<4>の記録材料。

【0020】

<6>前記多色の多層記録層は、発色色相の異なる各記録層間に中間層を有してなることを特徴とする上記<4>又は<5>の記録材料。

【0021】

<7>前記多色の多層記録層は、照射光の入射面側である最外層に保護層を有することを特徴とする上記<4>～<6>の記録材料。

【0022】

<8>前記記録層は、感光感熱記録層であることを特徴とする上記<3>～<7>の記録材料。

【0023】

<9>少なくとも、記録材料の記録層を画像様に露光し、該露光により光重合性組成物が潜像を形成する露光工程と、加熱により発色成分が潜像に応じて発色し、画像形成する発色工程と、記録層表面を光照射して形成画像を定着し、有機色素を消色する定着工程とを有し、前記記録材料は、上記<8>の記録材料であることを特徴とする画像記録方法。

【0024】

<10>前記露光工程は、波長の異なる複数の光源を用いることを特徴とする上記<9>の画像記録方法。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の光重合性組成物及びそれを用いた記録材料と記録方法につい

て、詳細に説明する。

本発明の光重合性組成物を好適に用いることができる記録材料は、支持体上に感光感熱記録層が設けられた感光感熱記録材料又は支持体上に感光感圧記録層が設けられた感光感圧記録材料であり、(a) 支持体上に、発色成分 A を内包した熱応答性マイクロカプセルと、該マイクロカプセル外部に、少なくとも、同一分子内に重合性基と上記発色成分 A と反応して発色する部位とを有する実質的に無色の化合物 B と、光重合開始剤と、からなる光重合性組成物と、を含有する感光感熱記録層を有する感熱記録材料、又は、(b) 支持体上に、発色成分 A を内包した熱応答性マイクロカプセルと、該マイクロカプセル外部に、少なくとも、上記発色成分 A と反応して発色する実質的に無色の化合物 C と、同一分子内に重合性基と上記発色成分 A と化合物 C との反応を抑制する部位とを有する実質的に無色の化合物 D と、光重合開始剤と、からなる光重合性組成物と、を含有する感光感熱記録層を有する感光感熱記録材料、(c) 支持体上に、少なくとも、発色成分 A と、重合可能な化合物と光重合開始剤とを含有する光重合性組成物と、を内包したマイクロカプセルと、該マイクロカプセル外部に、少なくとも、上記発色成分 A と反応して発色させる実質的に無色の化合物 E と、を含有する感光感圧記録層を有する感光感圧記録材料が挙げられる。

また、上記記録材料は、支持体上に、感光感熱記録層又は感光感圧記録層を、単一層又は 2 層以上を塗設することによって構成される。

#### 【 0 0 2 6 】

上記感光感熱記録材料 (a) は、所望の画像形状に露光することにより、マイクロカプセル外部にある光重合性組成物が、光重合開始剤から発生するラジカルにより重合反応を起こして硬化し、所望の画像形状の潜像を形成する。次いで、加熱することによって未露光部分に存在する上記化合物 B が記録材料内を移動し、カプセル内の発色成分 A と反応し発色する。

従って、露光部では発色せず、未露光部の硬化されなかった部分が発色し画像を形成するポジ型の感光感熱記録材料である。

#### 【 0 0 2 7 】

上記感光感熱記録材料 (b) は、所望の画像形状に露光することにより、重合

性基を有する上記化合物Dが、露光により反応した光重合開始剤から発生するラジカルによって重合して膜が硬化し、所望の画像形状の潜像を形成する。この潜像（硬化部）の持つ膜性に依存して、上記化合物Cが移動し、カプセル内の発色成分Aと反応して画像を形成する。

従って、露光部が発色して、画像を形成するネガ型の感光感熱記録材料である。

#### 【 0 0 2 8 】

上記感光感圧記録材料（c）は、所望の画像形状に露光することにより、マイクロカプセル内に含有する重合可能な化合物が、同カプセル内に共存する、露光により反応した光重合開始剤から発生するラジカルにより重合してカプセル内が硬化し、所望の画像形状の潜像を形成する。即ち、露光部分では、カプセル外部に存在する上記化合物Cとの発色反応が抑制され、加圧することにより未露光部分に存在する上記化合物Cが記録材料内を移動し、カプセル内の発色成分Aと反応し発色する。

従って、露光部では発色せず、未露光部の硬化されなかった部分が発色し画像を形成するポジ型の感光感圧記録材料である。

#### 【 0 0 2 9 】

また、支持体上に、複数の記録層を形成して構成される感光感熱記録層又は感光感圧記録層を有してなる記録材料としてもよい。この場合、それぞれ異なる色相に発色する発色成分Aをカプセル中に存在させた単色の記録層を複数積層し、波長の異なる複数の光源を用いて光照射することにより多色画像を実現することができる。

#### 【 0 0 3 0 】

上記記録材料の具体的態様として、下記（1）～（3）のものが挙げられる。

（1）特開平3-87827号に記載の、マイクロカプセル外部に、電子受容性基と重合性基を同一分子内に有する化合物、光重合開始剤を含有する光硬化性組成物およびマイクロカプセルに内包された電子供与性無色色素を含有する感光感熱記録層を有するポジ型の感光感熱記録材料である。

この感光感熱記録材料においては、露光によりマイクロカプセル外部にある光

硬化性組成物が重合して硬化し、潜像が形成される。その後、加熱により未露光部分に存在する電子受容性化合物が記録材料内を移動し、マイクロカプセル内の電子供与性無色色素と反応、発色する。従って、露光部の硬化した潜像部分は発色せず、硬化されなかった部分のみが発色し、コントラストの高い鮮明なポジ画像を形成することができる。

## 【 0 0 3 1 】

(2) 特開平 4 - 2 1 1 2 5 2 号に記載の、マイクロカプセル外部に電子受容性化合物、重合性ビニルモノマー、光重合開始剤およびマイクロカプセルに内包された電子供与性無色色素を含有する感光感熱記録層を有するネガ型の感光感熱記録材料である。

この機構は明確ではないが、露光によりマイクロカプセル外部に存在するビニルモノマーが重合される一方、露光部分に共存する電子受容性化合物は、形成された重合体には全く取り込まれず、むしろビニルモノマーとの相互作用が低下して、拡散速度の高い移動可能な状態で存在する。

一方、未露光部の電子受容性化合物は、共存するビニルモノマーにトラップされて存在するため、加熱した際、露光部における電子受容性化合物が優先的に記録材料内で移動し、マイクロカプセル内の電子供与性無色色素と反応するが、未露光部の電子受容性化合物は、加熱してもカプセル壁を透過できず、電子供与性無色色素と反応せず、発色に寄与できないためと考えられる。従って、この感光感熱記録材料では、露光部分が発色し、未露光部分では発色せずに画像を形成するため、コントラストの高い鮮明なネガ画像を形成することができる。

## 【 0 0 3 2 】

(3) 米国特許第 4 3 9 9 2 0 9 号等に記載の、マイクロカプセル外部に現像剤、及び光硬化可能な組成物、着色前駆体が内包されたマイクロカプセルを含有する感光感圧記録層を有するポジ型の感光感圧記録材料である。

この感光感圧記録材料は、露光によりマイクロカプセル内部にある光硬化可能な組成物が硬化し、潜像が形成される。その後、加圧により未露光部分に存在する現像剤が記録材料内を移動し、マイクロカプセル内の着色前駆体と反応、発色する。従って、露光部の硬化した潜像部分は発色せず、硬化されなかった部分の

みが発色し、コントラストの高い鮮明なポジ画像を形成することができる。

### 【 0 0 3 3 】

#### <光重合性組成物>

本発明にかかる光重合性組成物は、上記本発明の記録材料及び後述する記録方法に好ましく用いることができる。本発明の光重合性組成物としては、少なくとも付加重合性不飽和結合を有する重合可能な化合物（以下、単に「重合可能な化合物」という場合がある。）と、有機色素と、下記一般式（I）で表される有機ホウ素化合物（以下、単に「有機ホウ素化合物」という場合がある。）と、を有する光重合性組成物であって、上記有機色素 1 モルに対して単独又は複数種の上記有機ホウ素化合物を 1 モル以上有することを特徴とする。

### 【 0 0 3 4 】

つまり、本発明の光重合性組成物においては、有機色素と、有機ホウ素化合物とを別添加する際、その使用比率が、高感度化と後述する記録方法における定着工程の光照射による十分な消色性を得る点で非常に重要となる。

有機色素と有機ホウ素化合物の比（＝ 1 / 1 : モル比）に加え、さらに記録層内に残存する有機色素を十分に消色するのに必要な量の有機ホウ素化合物を添加することが十分な高感度と消色性能を得る点から特に好ましい。

即ち、有機色素／有機ホウ素化合物の比は、1 / 1 ～ 1 / 5 0 の範囲で使用することが好ましく、1 / 1 . 2 ～ 1 / 3 0 の範囲で使用する方がより好ましいが、1 / 1 . 2 ～ 1 / 2 0 の範囲で使用する方が最も好ましい。上記の比が、1 / 1 未満、即ち、有機色素 1 モルに対して有機ホウ素化合物の添加量が 1 モル未満では、十分な重合反応性と消色性を得ることができない。また、上記の比が 1 / 5 0 を超える、即ち、有機色素 1 モルに対して有機ホウ素化合物の添加量が 5 0 モルを超えると、塗布適性が劣化するため好ましくない。

したがって、本発明では、有機色素 1 モルに対して有機ホウ素化合物を 1 モル以上使用することで、感度、保存性、光定着性、有機色素の消色性等を向上させることができる。

尚、本発明の光重合性組成物においては、単独又は複数種の有機ホウ素化合物を使用することができる。複数種の有機ホウ素化合物を用いる場合は、全有機ホ

ウ素化合物の総量が1モル以上であればよい。複数種の有機ホウ素を併用することで、感度に有効な有機ホウ素化合物を各々の観点で利用することができる。

## 【0035】

また、本発明の光重合組成物中の有機色素と有機ホウ素化合物との総量は、後述する付加重合性不飽和結合を有する重合可能な化合物の使用量に対し、0.1～10質量%の範囲で使用する事が好ましく、0.1～5質量%の範囲で使用する事がより好ましいが、0.1～1質量%の範囲で使用する事が最も好ましい。上記使用量が、0.1質量%未満では本発明の効果を得ることができず、10質量%を超えると、保存安定性が低下するとともに、塗布適性が低下するため好ましくない。

## 【0036】

上記有機色素と有機ホウ素化合物とは、光露光することによってラジカルを発生して層内で重合反応を起こし、かつその反応を促進させることができる光重合開始剤として機能する。この重合反応によって記録層膜は硬化し、所望の画像形状の潜像を形成することができる。尚、該光重合開始剤、即ち、有機色素と有機ホウ素化合物とは、上記記録材料(a)～(c)のいずれの場合にも使用することができる。

## 【0037】

(有機色素)

本発明に用いる有機色素としては、公知の化合物の中から適宜選択することができるが、中でも300～1000nmに最大吸収波長を有する有機色素であることが好ましい。

上記波長領域にある有機色素から所望の任意の色素を選択し、用いる光源に適合するよう感光波長を調整することによって高感度を得ることができ、また、画像露光に用いる光源に青色、緑色、赤色の光源や赤外レーザー等を好適に選択することができる。

従って、例えば、異なる色相に発色する単色の記録層を積層した多色の記録材料を用いてカラー画像を形成するような場合に、発色色相の異なる各単色層中に異なる吸収波長を有する分光増感色素として機能する有機色素を存在させ、その

吸収波長に適合した光源を用いることによって、複数層積層した記録材料においても、各層（各色）が高感度で、かつ高鮮鋭な画像を形成するため、多色の記録材料として、高感度化と高鮮鋭化を達成することができる。

## 【0038】

上記有機色素の具体例としては、後述する「有機ホウ素化合物」に関する特許公報や、「Research Disclosure, Vol. 200, 1980年12月、Item 20036」や「増感剤」（p.160～p.163、講談社；徳丸克己・大河原信／編、1987年）等に記載されたものを挙げる事ができる。尚、本発明の光重合性組成物に含まれる有機色素は、カチオン、アニオン、またはノニオン型色素のいずれでも選択可能である。

## 【0039】

具体的には、特開昭58-15603号公報に記載の3-ケトクマリン化合物、特開昭58-40302号公報に記載のチオピリリウム塩、特公昭59-28328号公報、同60-53300号公報に記載のナフトチアゾールメロシアニン化合物、特公昭61-9621号公報、同62-3842号公報、特開昭59-89303号公報、同60-60104号公報に記載のメロシアニン化合物、特開昭62-150242号公報、特開昭64-59345号公報、特公平8-9643号公報、特願平11-20089号明細書、特願平11-323838号明細書、特願平11-367432号明細書、特願2000-34935号明細書、特願2000-38861号明細書、特願2000-38872号明細書、特願2000-142112号明細書に記載のチオバルビツール酸を含むメロシアニン色素、ヘミオキサノール色素、インドレニン核を有するシアニン、ヘミシアニン、メロシアニン色素等が挙げられる。

## 【0040】

また、「機能性色素の化学」（1981年、CMC出版社、p.393～p.416）や「色材」（60〔4〕212-224（1987））等に記載された色素も挙げる事ができ、具体的には、カチオン性メチン色素、カチオン性カルボニウム色素、カチオン性キノンイミン色素、カチオン性インドリン色素、カチオン性スチリル色素等が挙げられる。

【0041】

上記有機色素には、クマリン（ケトクマリン又はスルホノクマリンを含む。）色素、メロスチリル色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等のケト色素；非ケトポリメチン色素、トリアリールメタン色素、キサントレン色素、アントラセン色素、ローダミン色素、アクリジン色素、アニリン色素、アゾ色素等の非ケト色素；アゾメチン色素、シアニン色素、カルボシアニン色素、ジカルボシアニン色素、トリカルボシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素等の非ケトポリメチン色素；アジン色素、オキサジン色素、チアジン色素、キノリン色素、チアゾール色素等のキノンイミン色素等が含まれる。

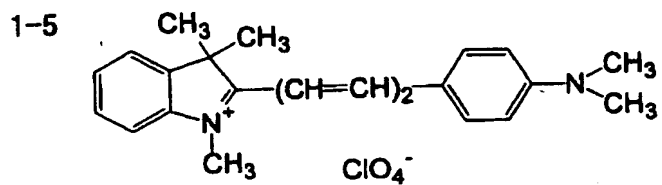
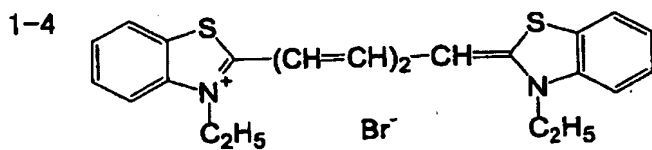
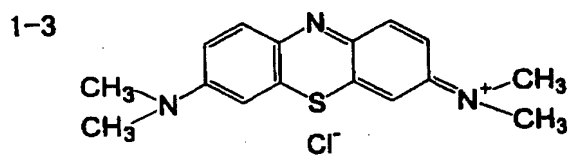
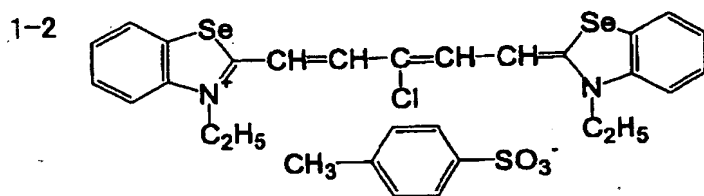
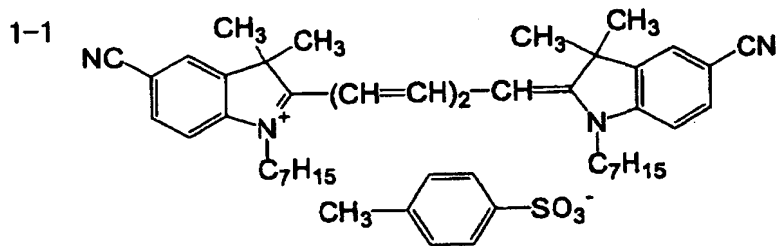
【0042】

上記カチオン型、アニオン型、及びノニオン型の有機色素の具体例（1-1～3-15）を以下に挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0043】

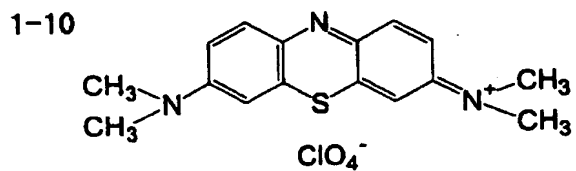
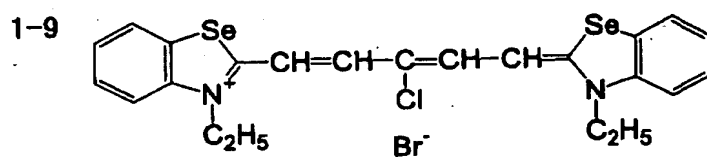
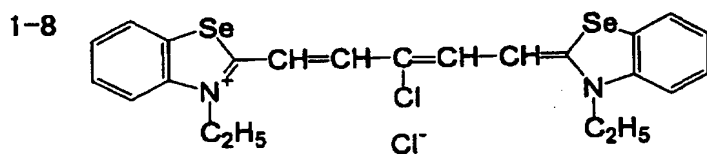
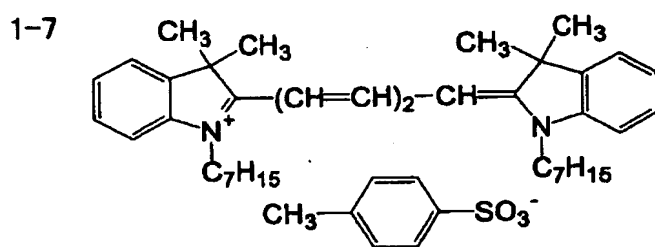
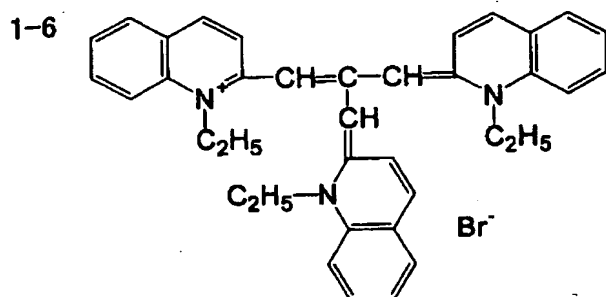
（カチオン型有機色素）

【化 3】



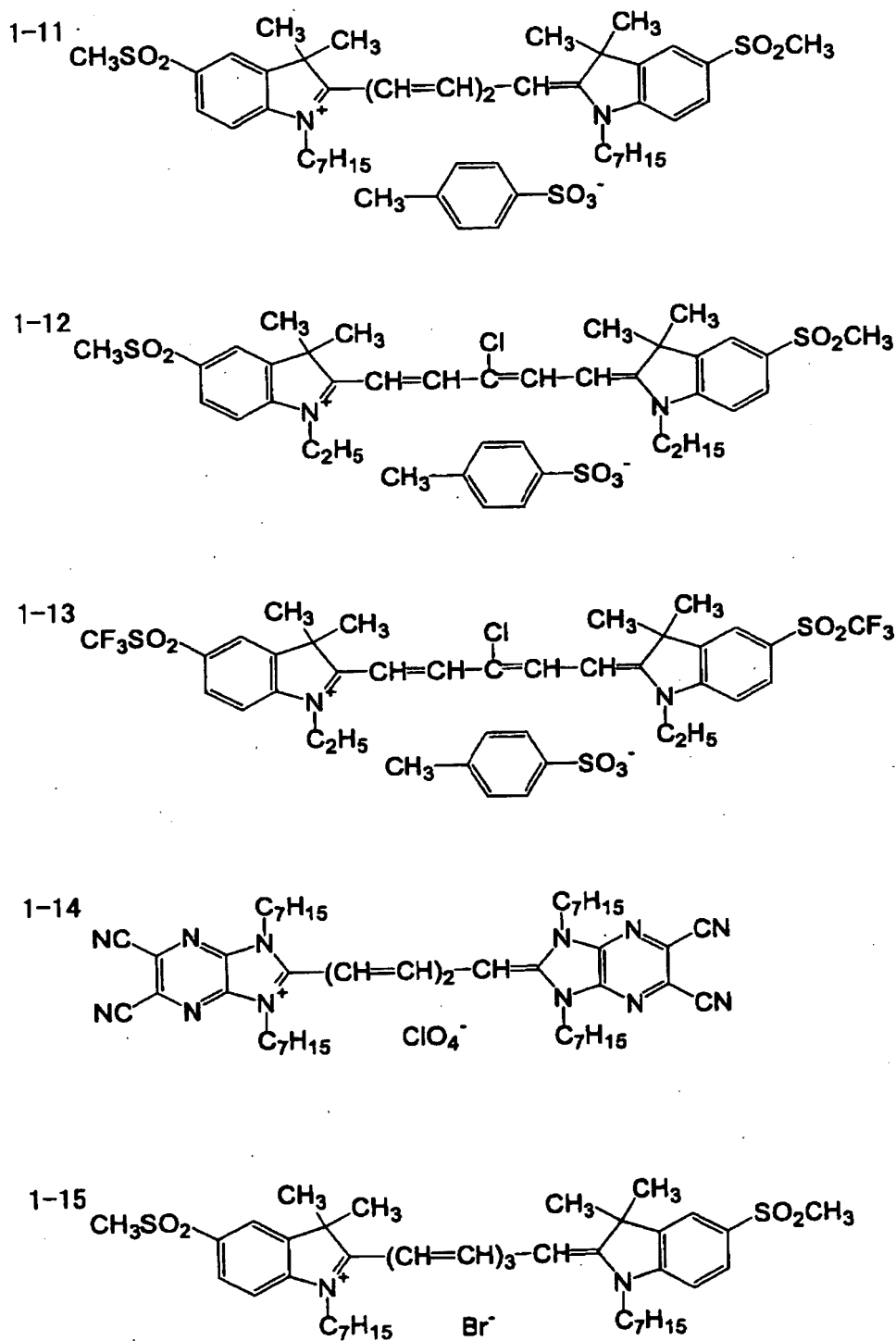
【0044】

【化 4】



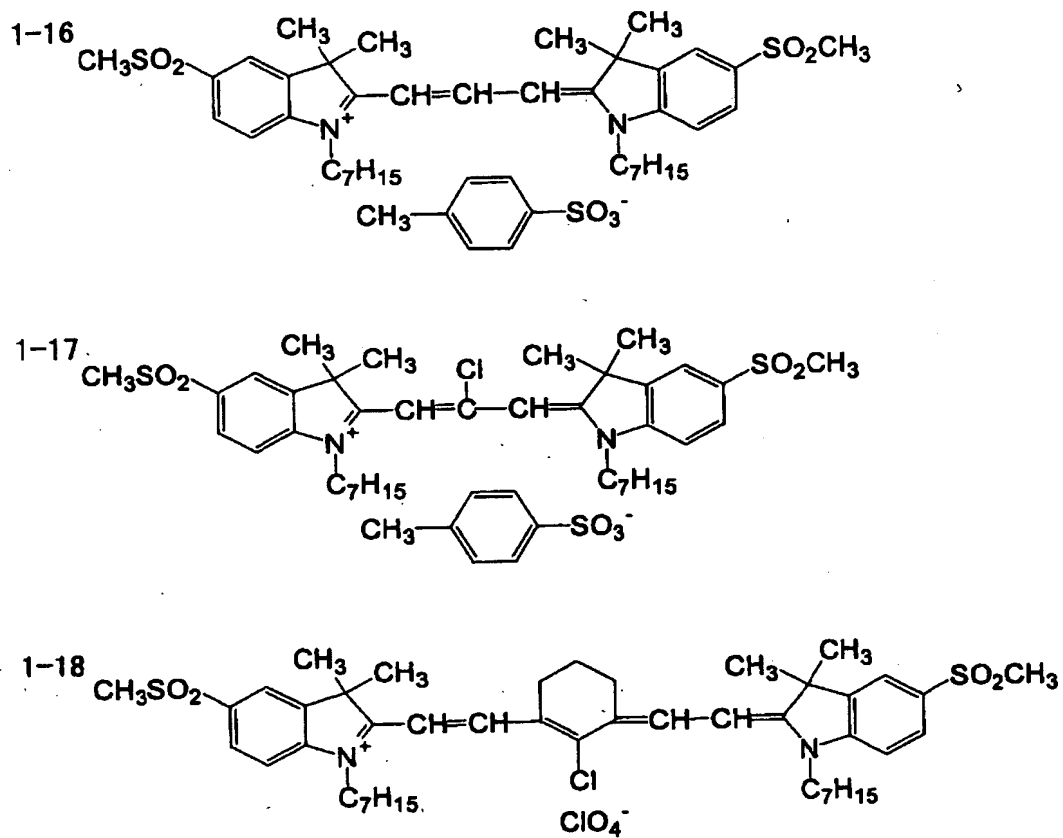
【0045】

【化 5】



【0046】

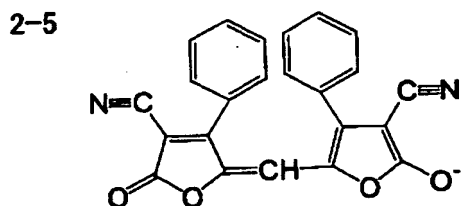
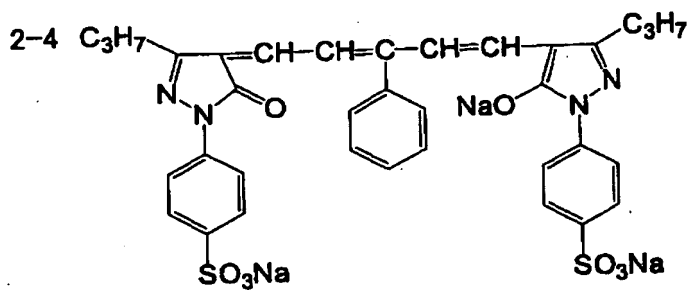
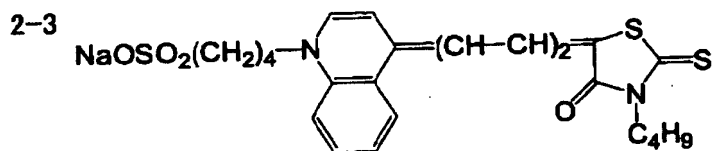
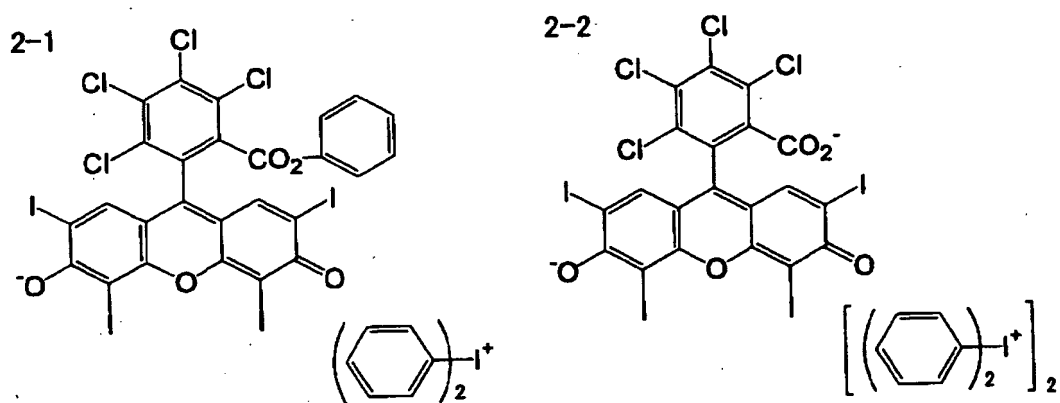
【化 6】



【0047】

(アニオン型有機色素)

【化 7】

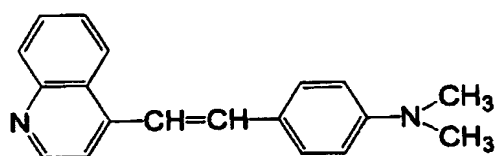


【 0 0 · 4 8 】

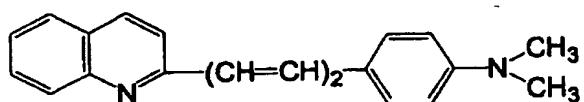
(ノニオン型有機色素)

【化 8】

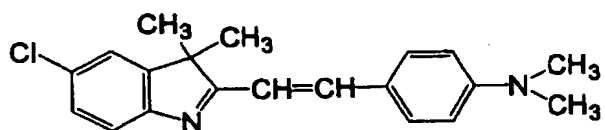
3-1



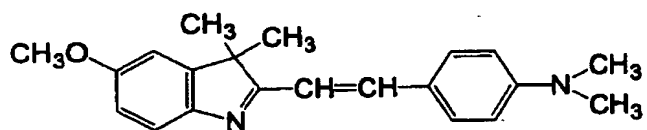
3-2



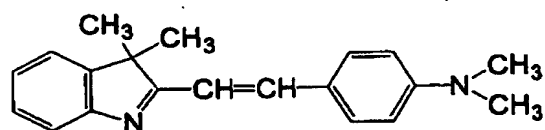
3-3



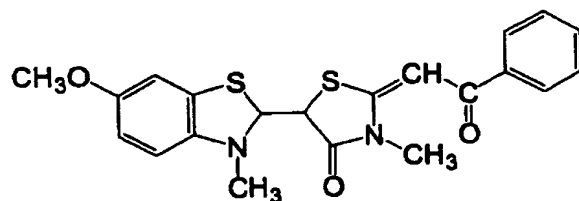
3-4



3-5



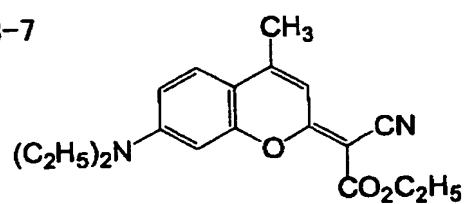
3-6



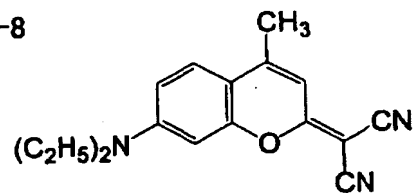
【0049】

【化 9】

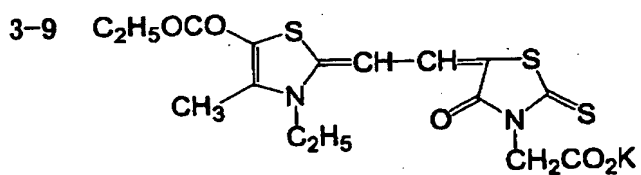
3-7



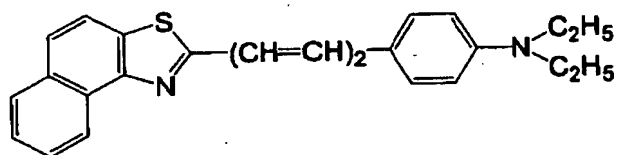
3-8



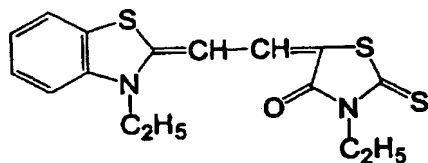
3-9



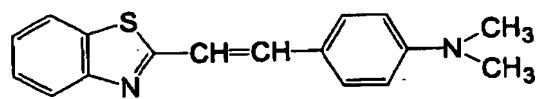
3-10



3-11



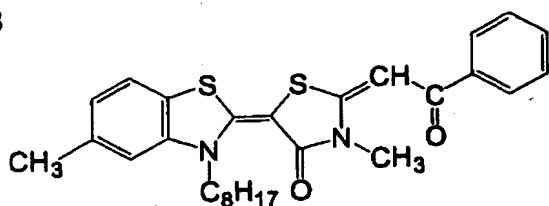
3-12



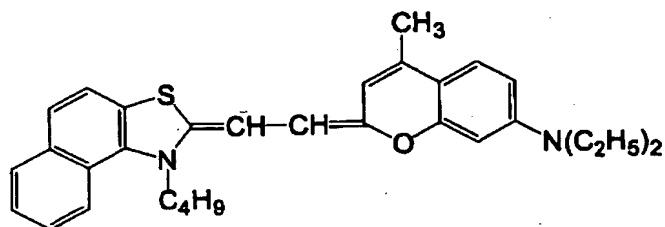
【0050】

【化 1 0】

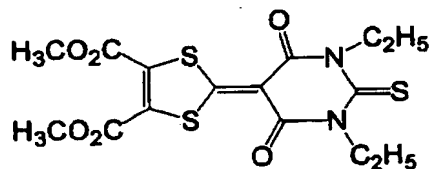
3-13



3-14



3-15



【 0 0 5 1 】

上記有機色素を適宜使用することによって、本発明の光重合性組成物の分光感度を紫外～赤外域に得ることが可能となる。

また、上記各種有機色素は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 5 2 】

上記有機色素の使用量としては、感光感熱記録層又は感光感圧記録層の総質量に対し、0.1～5質量%の範囲が好ましく、0.5～2質量%の範囲がより好ましい。

【 0 0 5 3 】

(有機ホウ素化合物)

本発明の光重合性組成物に含まれる有機ホウ素化合物は、下記一般式（I）で表される有機ホウ素化合物である。該有機ホウ素化合物としては、特開昭62-143044号公報、特開平9-188685号公報、特開平9-188686号公報、特開平9-188710号公報、特願平11-108466号明細書に記載の有機ホウ素化合物が挙げられる。該有機ホウ素化合物を上記有機色素と共存させることによって、その分光吸収波長領域の露光光源に効率よく感応するため、高感度化が図られ、かつ紫外～赤外領域にある任意の光源を用いてラジカルの発生を制御することができる。

【0054】

【化11】

## 一般式（I）



【0055】

一般式（I）中、Rは、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基、アルカリール基、置換アルカリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリサイタリック基、置換アリサイタリック基、複素環基、置換複素環基、及びこれらの誘導体、から選択され、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。また、これらのうち2個以上が直接又は置換基を介して連結して含硼素ヘテロ環を形成していてもよい。

Xはアルカリ金属、4級アンモニウム、ピリジニウム、キノリニウム、ジアゾニウム、モルホリニウム、テトラゾリウム、アクリジニウム、フォスフォニウム、スルフォニウム、オキソスルフォニウム、ヨードニウム、S、P、Cu、Ag、Hg、Pd、Fe、Co、Sn、Mo、Cr、Ni、As、Seを表す。

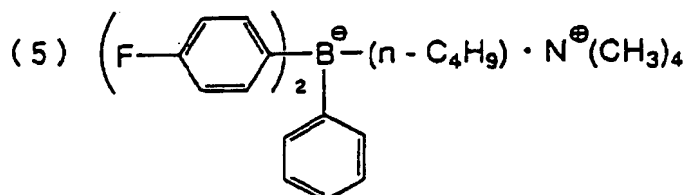
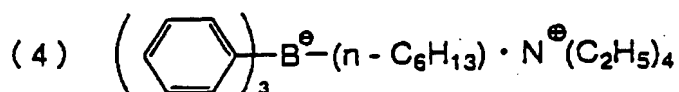
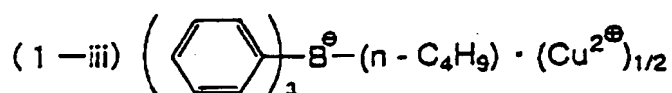
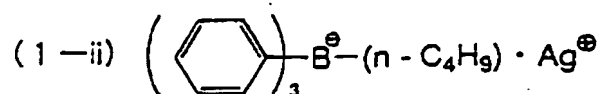
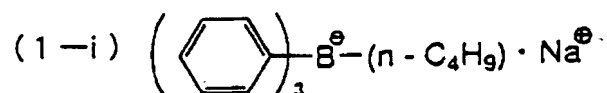
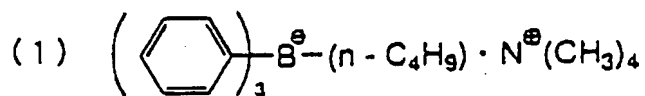
【0056】

上記有機ホウ素化合物の具体例（（1）～（36）および（A-1）～（A-

40) ) を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

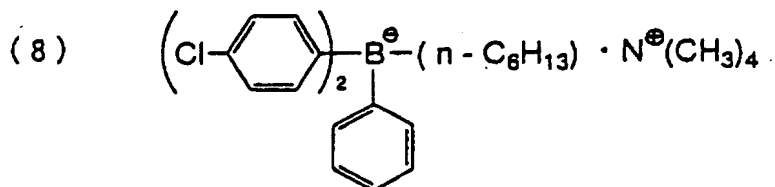
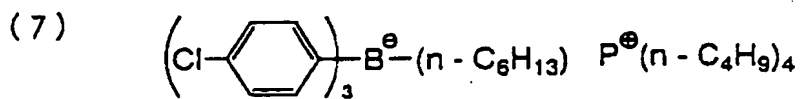
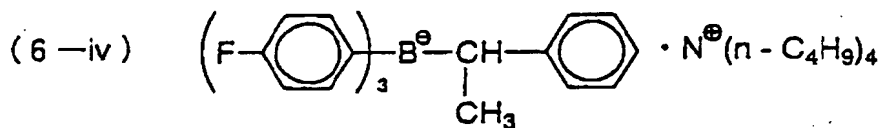
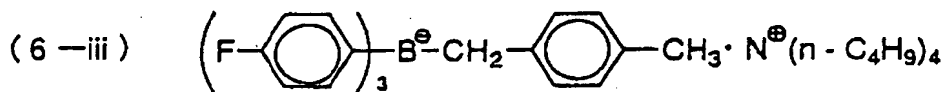
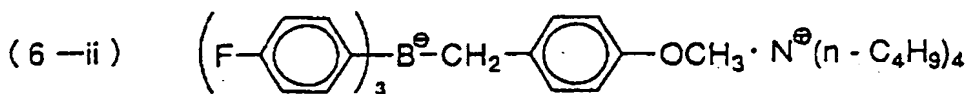
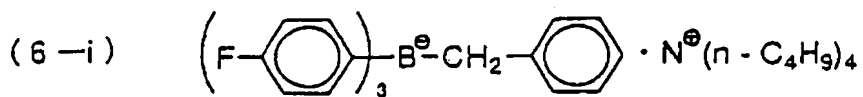
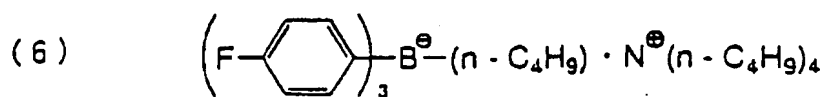
【0057】

【化12】



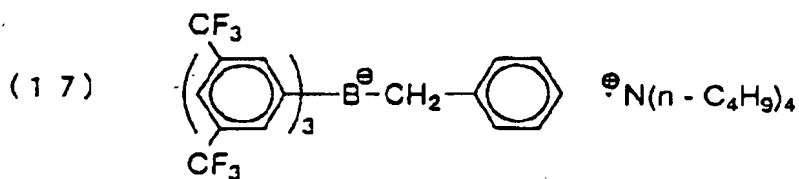
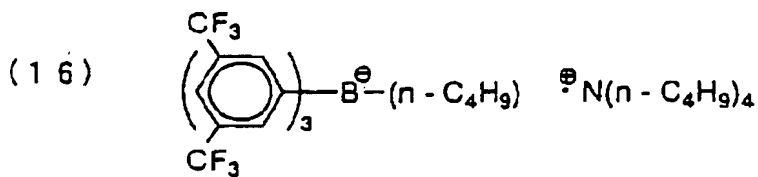
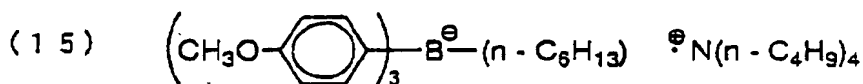
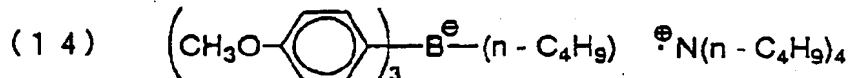
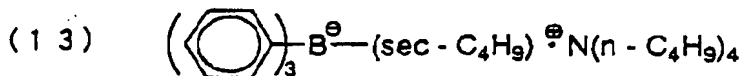
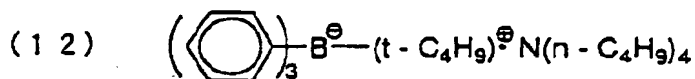
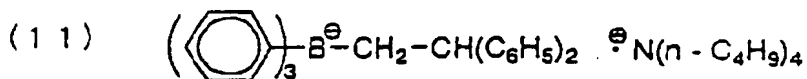
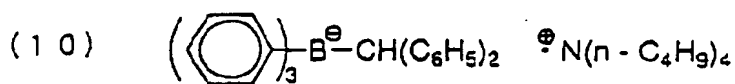
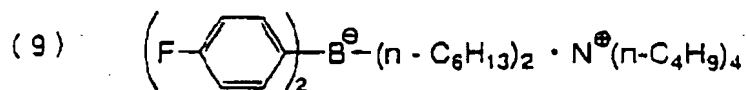
【0058】

【化 13】



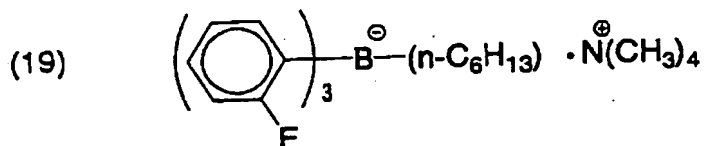
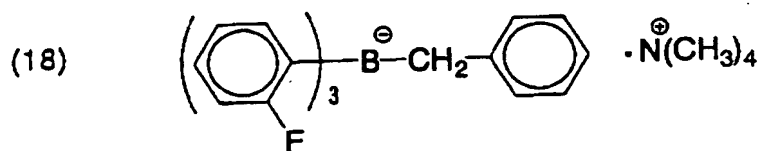
【0059】

【化 14】



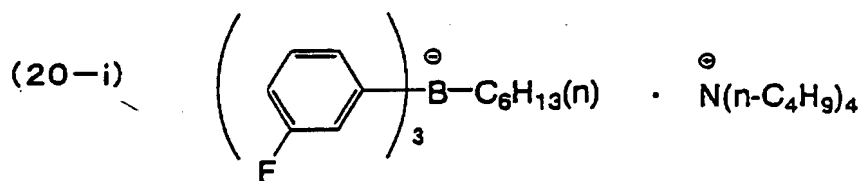
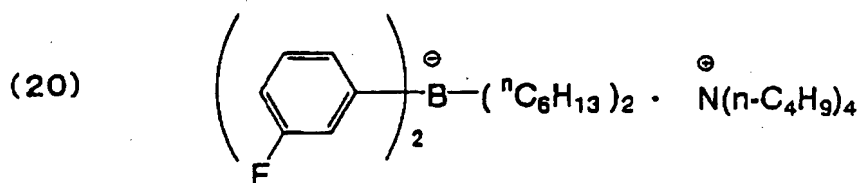
【0060】

【化 15】



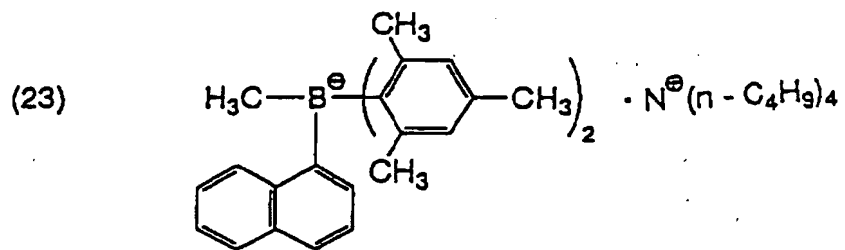
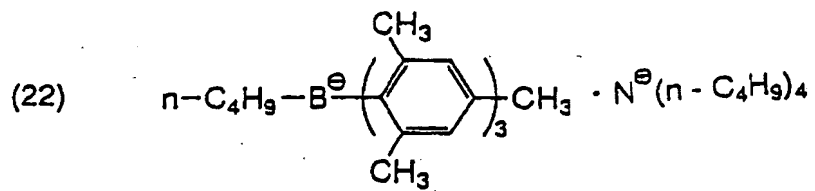
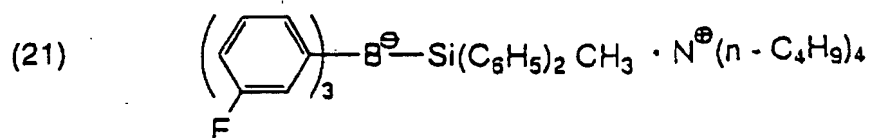
【0061】

【化 16】



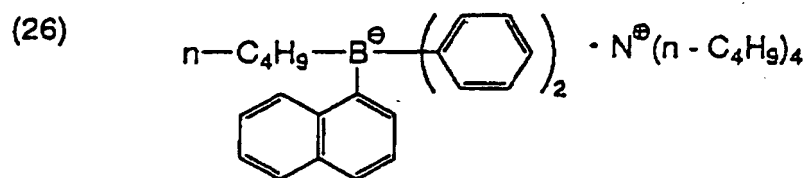
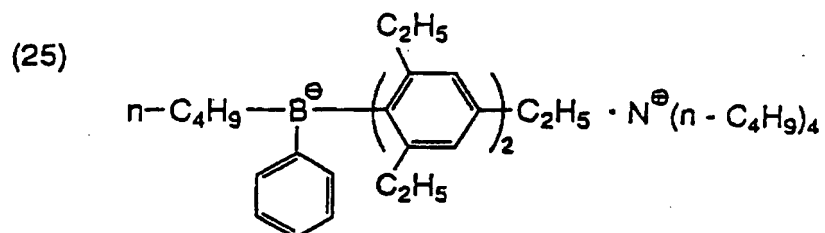
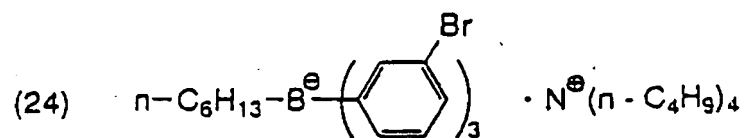
【0062】

【化 17】



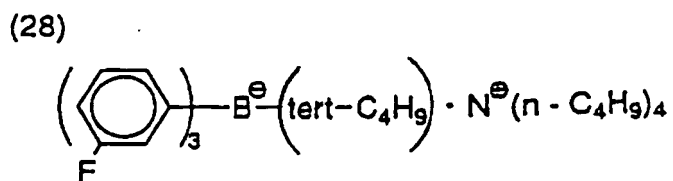
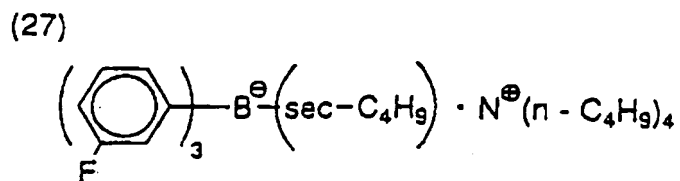
【0063】

【化 18】



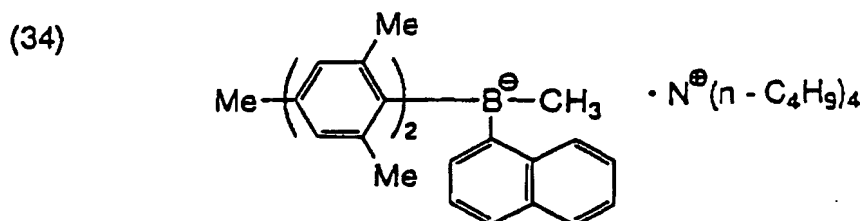
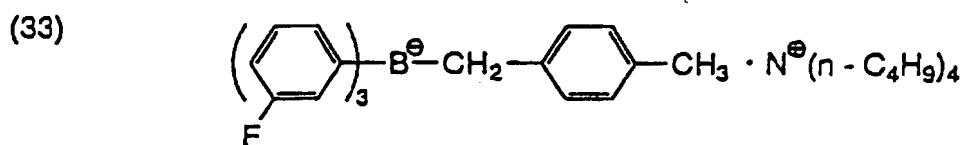
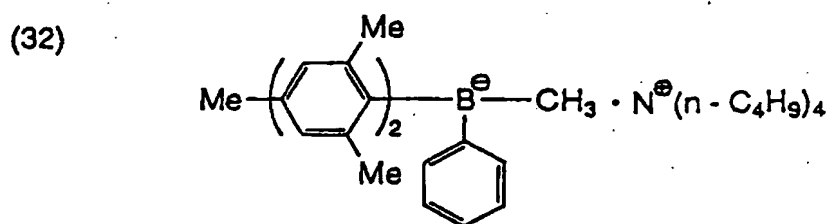
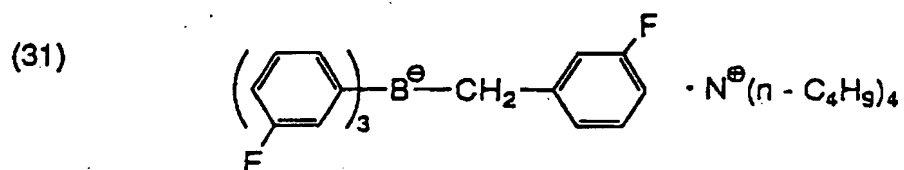
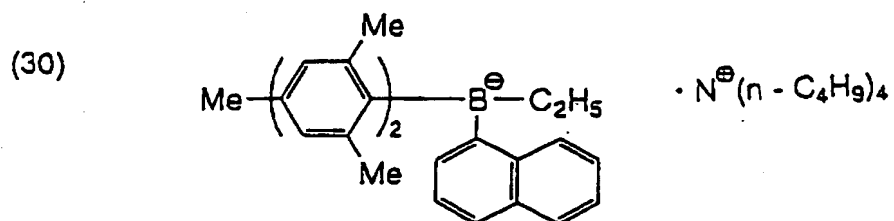
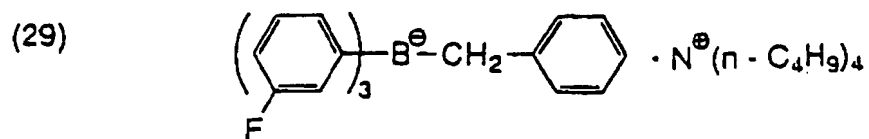
【0064】

【化 19】



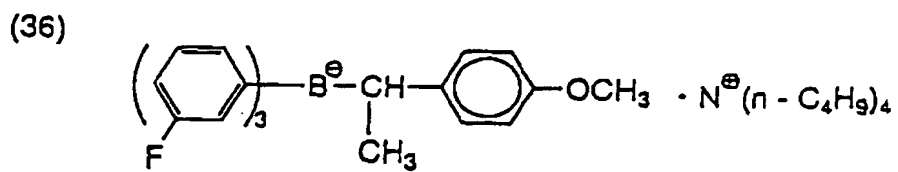
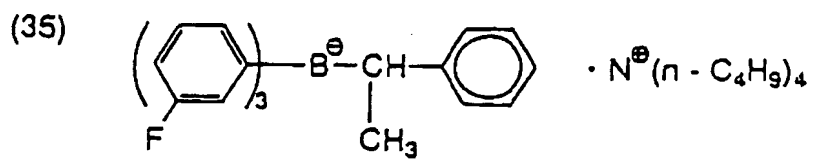
【0065】

【化 20】



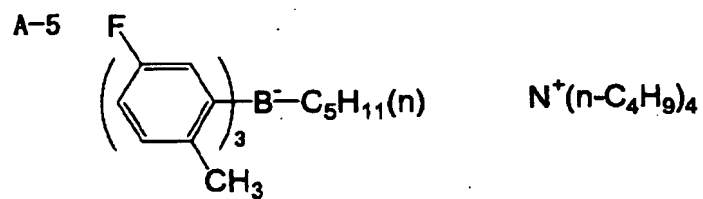
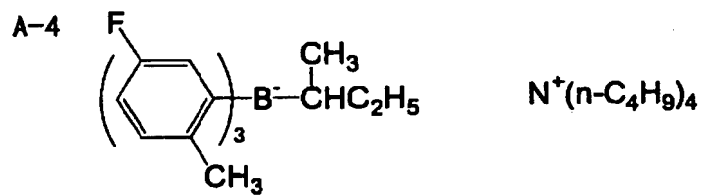
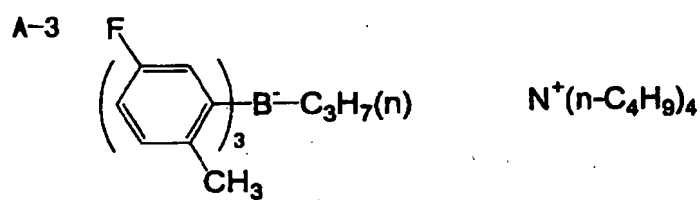
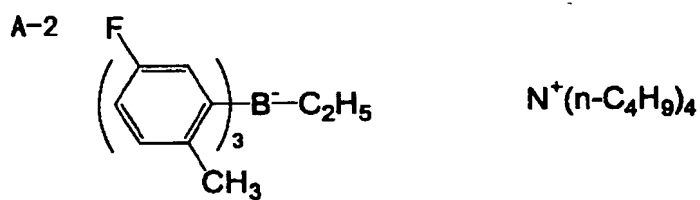
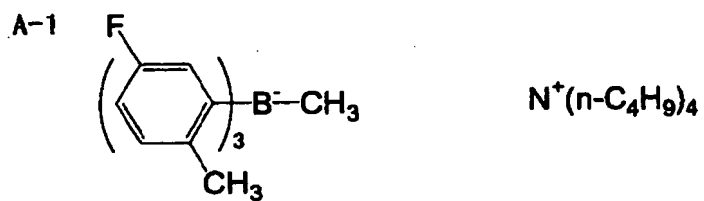
【0066】

【化 2 1】



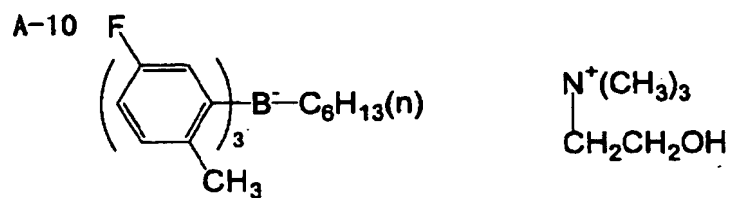
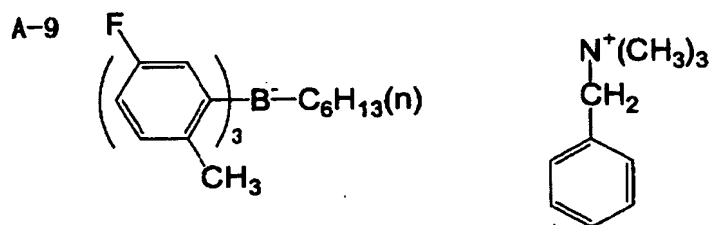
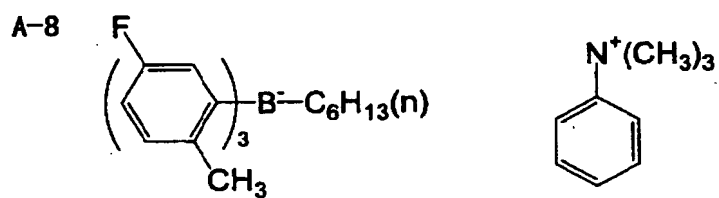
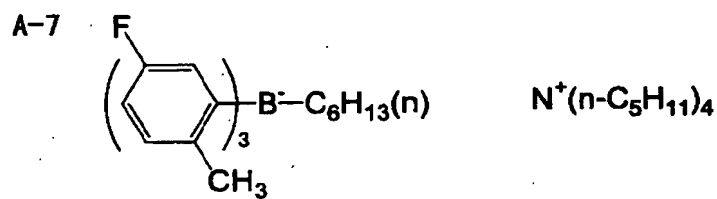
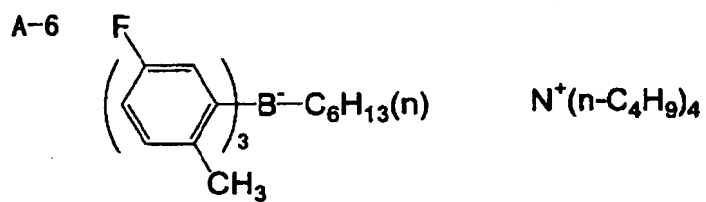
【 0 0 6 7】

【化 2 2】



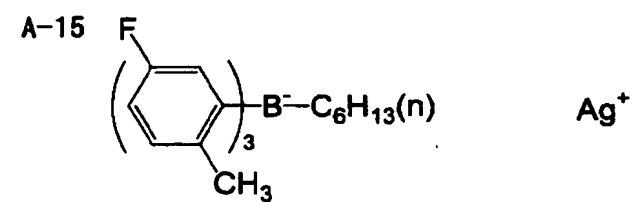
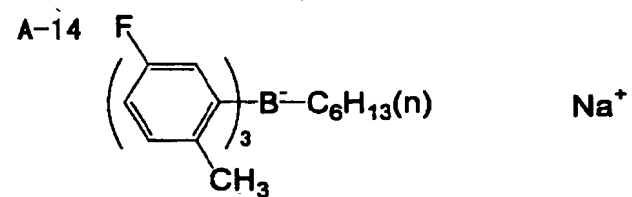
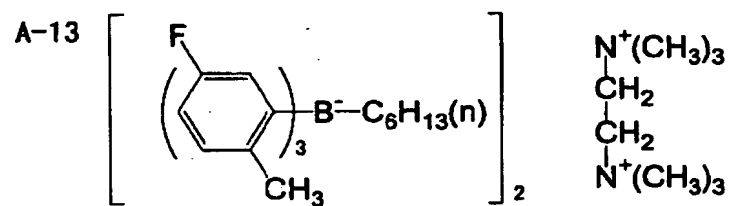
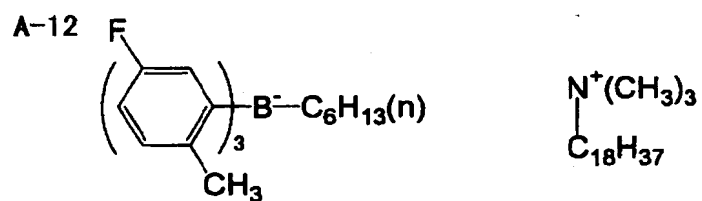
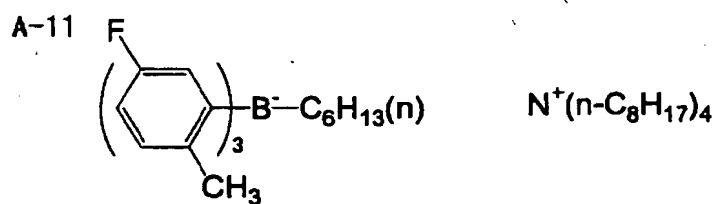
【0068】

【化 23】



【0069】

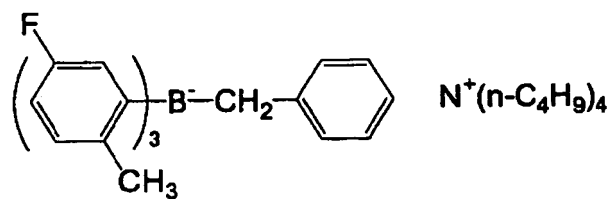
【化 24】



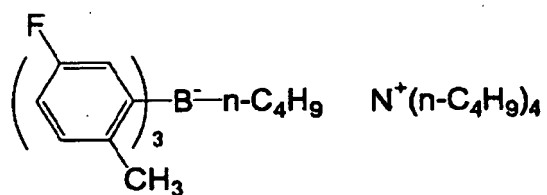
【0070】

【化 25】

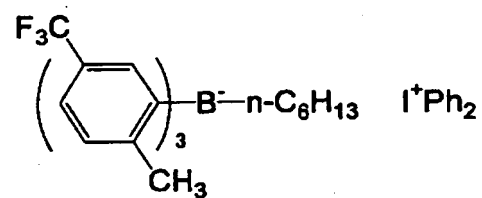
A-16



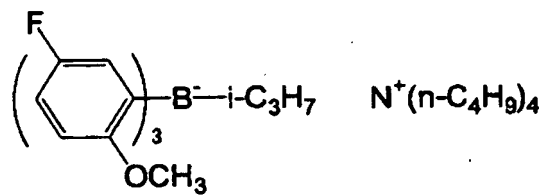
A-17



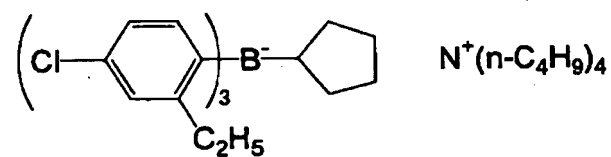
A-18



A-19

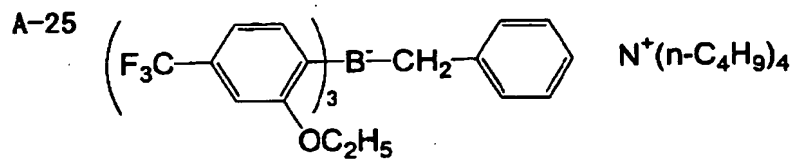
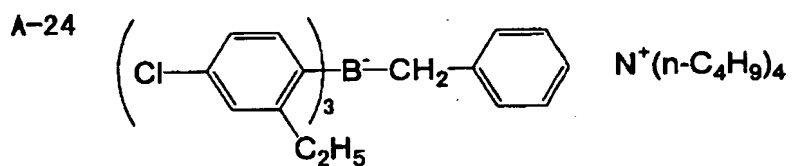
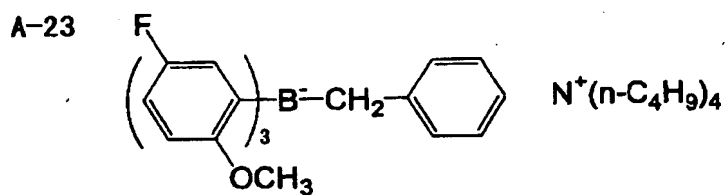
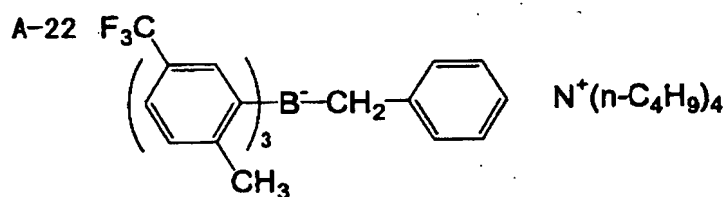
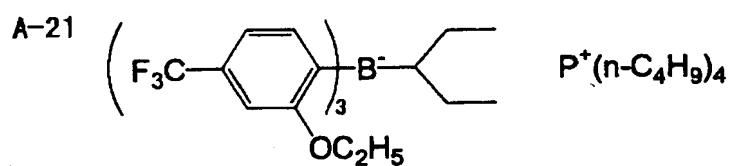


A-20



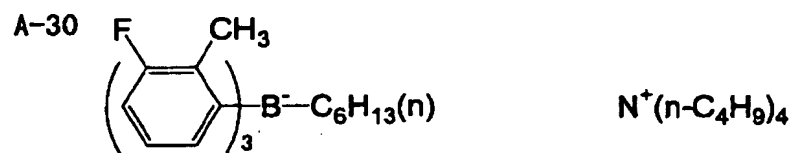
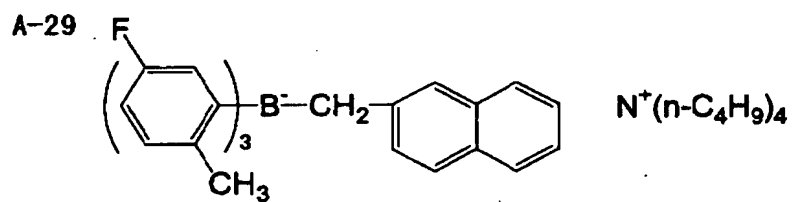
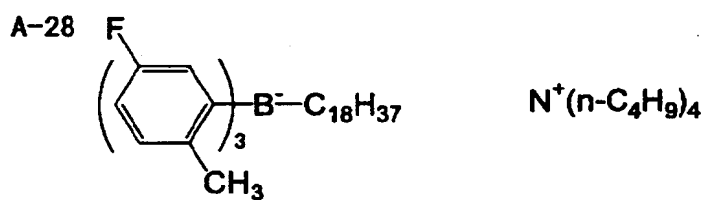
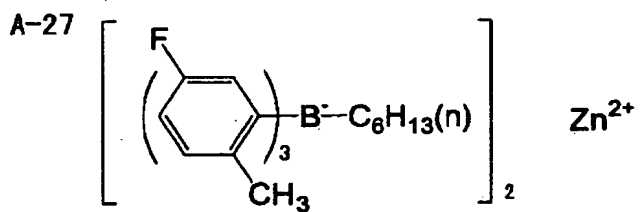
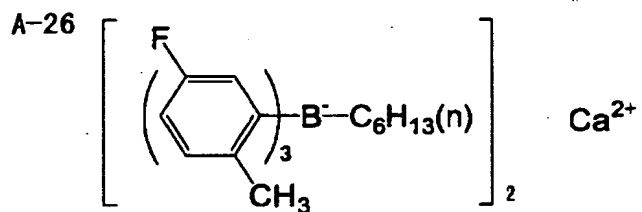
【0071】

【化 26】



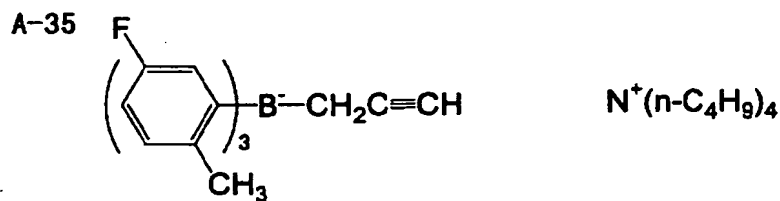
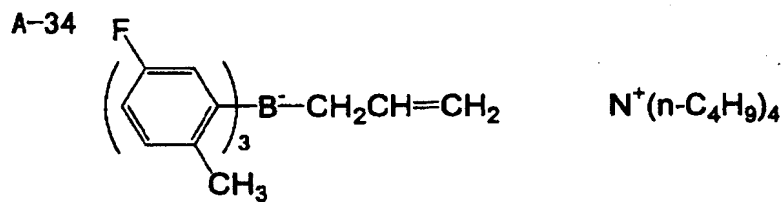
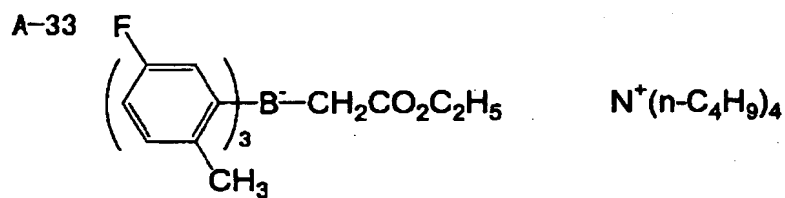
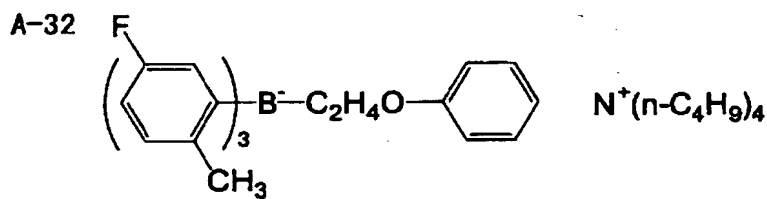
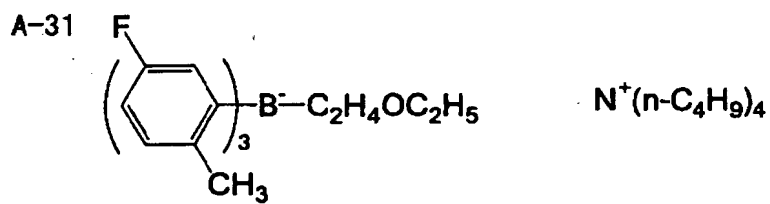
【0072】

【化 2 7】



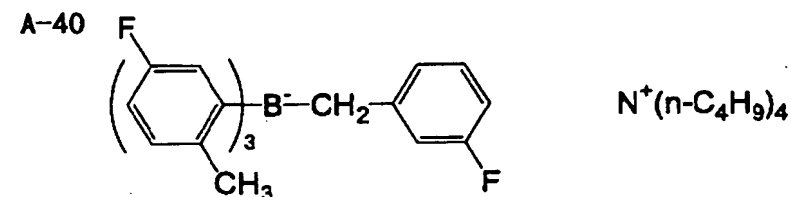
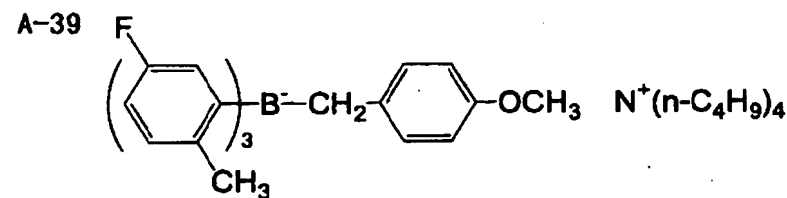
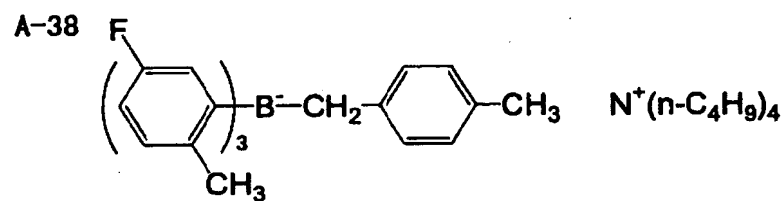
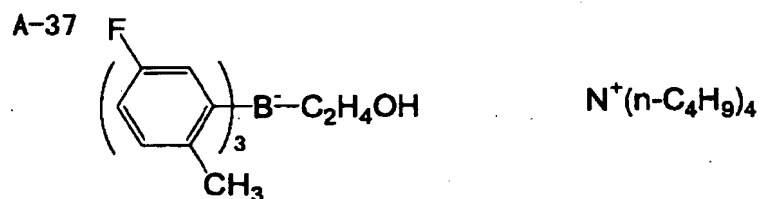
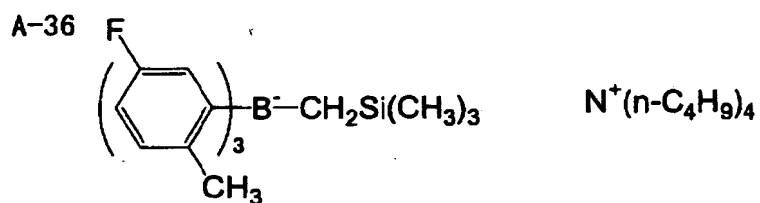
【 0 0 7 3 】

【化 2 8】



【 0 0 7 4 】

【化 29】



【0075】

尚、本発明の効果に影響を与えない範囲で、上記有機色素と相互作用する、特願平11-36308号明細書の段落番号【0145】～【0151】に挙げられる化合物を本発明の光重合性組成物に併用してもよい。これら有機色素と相互作用する化合物としては、ベンゾインエーテル類、トリハロゲン置換メチル基を

有する S-トリアジン誘導体、有機過酸化物又はアジニウム塩化物が好ましい。

#### 【0076】

本発明の光重合性組成物には、重合反応を促進する目的で、さらに助剤として、酸素除去剤 (oxygen scavenger) 又は活性水素ドナーの連鎖移動助剤等の還元剤や連鎖移動的に重合を促進するその他の化合物を添加することもできる。

上記酸素除去剤としては、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト、第 1 銀塩又は酸素によって容易に酸化されるその他の化合物が挙げられる。

具体的には、N-フェニルグリシン、トリメチルバルビツール酸、N, N-ジメチル-2, 6-ジイソプロピルアニリン、N, N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリン酸が挙げられる。さらに、チオール類、チオケトン類、トリハロメチル化合物、ロフィンダイマー化合物、ヨードニウム塩類、スルホニウム塩類、アジニウム塩類、有機過酸化物、アジド類等も重合促進剤として有用である。

#### 【0077】

##### (重合可能な化合物)

本発明の光重合性組成物に含まれる付加重合性不飽和結合を有する重合可能な化合物としては、付加重合性不飽和結合を有し、かつ重合して膜を硬化し得るものであれば全て使用することができる。本発明においては、光に反応して重合し、硬化するものが好ましい。例えば、同一分子内に重合性基と、発色成分と反応して発色する部位と、を有する実質的に無色の化合物 (以下、「化合物 (i)」という場合がある。)、同一分子内に重合性基と、発色成分と他の化合物との反応を抑制する部位とを有する実質的に無色の化合物 (以下、「化合物 (ii)」という場合がある。) 等があげられる。

#### 【0078】

##### - 化合物 (i) -

感光感熱記録材料に使用する、同一分子内に重合性基と発色成分と反応して発色する部位とを有する実質的に無色の化合物 (i) としては、重合性基を有する電子受容性化合物又は重合性基を有するカップラー化合物等の発色成分と反応して発色し、かつ光に反応して重合し、硬化するという両機能を有するものであれば

全て使用することができる。

【0079】

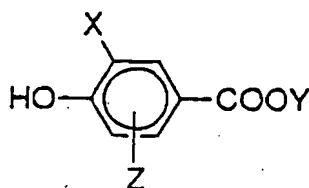
上記重合性を有する電子受容性化合物、即ち、同一分子中に電子受容性基と重合性基とを有する化合物としては、重合性基を有し、かつ発色成分の一つである電子供与性無色染料と反応して発色し、かつ光重合して膜を硬化し得るものであれば全て使用することができる。

上記電子受容性化合物としては、特開平4-226455号に記載の3-ハロ-4-ヒドロキシ安息香酸、特開昭63-173682号に記載のヒドロキシ基を有する安息香酸のメタアクリロキシエチルエステル、アクリロキシエチルエステル、同59-83693号、同60-141587号、同62-99190号に記載のヒドロキシ基を有する安息香酸とヒドロキシメチルスチレンとのエステル、欧州特許29323号に記載のヒドロキシスチレン、特開昭62-167077号、同62-16708号に記載のハロゲン化亜鉛のN-ビニルイミダゾール錯体、同63-317558号に記載の電子受容性化合物等を参考にして合成できる化合物等が挙げられる。

これらの電子受容性基と重合性基とを同一分子内に有する化合物のうち、下記一般式で表される3-ハロ-4-ヒドロキシ安息香酸が好ましい。

【0080】

【化30】



【0081】

(式中、Xはハロゲン原子を表し、中でも塩素原子が好ましい。Yは重合性エチレン基を有する1価の基を表し、中でもビニル基を有するアラルキル基、アクリロイルオキシアルキル基またはメタクリロイルオキシアルキル基が好ましく、炭素数5~11のアクリロイルオキシアルキル基または炭素数6~12のメタクリロイルオキシアルキル基がより好ましい。Zは、水素原子、アルキル基または

アルコキシル基を表す。)

【0082】

上記重合性基を有する電子受容性化合物としては、3-ハロ-4-ヒドロキシ安息香酸その他の具体例として、前記特願平11-36308号明細書の段落番号【0082】～段落番号【0087】に例示されたもの等が挙げられる。

【0083】

上記重合性基を有する電子受容性化合物は、上記電子供与性無色染料と組合わせて用いることができる。

この場合、電子受容性化合物は、使用する電子供与性無色染料1質量部に対して、0.5～20質量部の範囲で使用する事が好ましく、3～10質量部の範囲で使用する事がより好ましい。0.5質量部未満では、十分な発色濃度を得ることができず、20質量部を超えると、感度が低下したり、塗布適性が劣化することになり好ましくない。

このような電子供与性無色染料と電子受容性化合物を発色成分として用いた場合、所定の最大着色濃度を得るためには、電子供与性無色染料と電子受容性化合物の種類を選択する方法や、形成された記録層の塗設量を調整する方法などが挙げられる。

【0084】

また、感光感熱記録層に使用する上記重合性基を有するカプラー化合物としては、重合性基を有し、かつ前記発色成分の一つであるジアソニウム塩化合物と反応して発色し、かつ光重合して膜を硬化しうるものであれば全て使用することができる。

カプラー化合物は、塩基性雰囲気および／または中性雰囲気でジアソ化合物とカップリングして色素を形成するものであり、色相調整等種々の目的に応じて、複数種を併用して用いることができる。

カプラー化合物の具体例としては、前記特願平11-36308号明細書の段落番号【0090】～段落番号【0096】に例示されたもの等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0085】

上記カプラー化合物は、感光感熱記録層中に、 $0.02 \sim 5 \text{ g/m}^2$  の範囲で添加することができ、効果の点から、 $0.1 \sim 4 \text{ g/m}^2$  の範囲で添加することがより好ましい。添加量が  $0.02 \text{ g/m}^2$  未満では発色性に劣るため好ましくなく、 $5 \text{ g/m}^2$  を越えると、塗布適性が悪くなることから好ましくない。

## 【0086】

上記カプラー化合物は、上記ジアソニウム塩化合物と組合わせて用いることができる。この場合、カプラー化合物は、ジアソニウム塩化合物 1 質量部に対し、 $0.5 \sim 20$  質量部の範囲で用いることが好ましく、 $1 \sim 10$  質量部の範囲で用いることがより好ましい。 $0.5$  質量部未満では、十分な発色性を得ることができず、 $20$  質量部を超えると、塗布適性が劣化することになり好ましくない。

このようなジアソニウム塩化合物とカプラー化合物とを発色成分として用いた場合、所望の最大着色濃度を達成するためには、ジアソニウム塩化合物とカプラー化合物の種類の選択を行ったり、形成する記録層の塗布量を調整すればよい。

## 【0087】

カプラー化合物は、その他の成分とともに水溶性高分子を添加して、サンドミル等により固体分散して用いることもできるが、適当な乳化助剤とともに乳化し、乳化物として用いることもできる。ここで、固体分散または乳化する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を使用することができる。これらの方法の詳細については、特開昭 59-190886 号、特開平 2-141279 号、特開平 7-17145 号に記載されている。

## 【0088】

本発明においては、カップリング反応を促進する目的で、第 3 級アミン類、ペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の有機塩基を用いることができる。

## 【0089】

これらは、具体的には、特開昭 57-123086 号、特開昭 60-49991 号、特開昭 60-94381 号、特開平 9-71048 号、特開平 9-77729 号、特開平 9-77737 号等に記載されている。

## 【0090】

有機塩基の使用量は、特に限定されるものではないが、ジアゾニウム塩 1 モルに対して、1 ～ 3 0 モルの範囲で使用する事が好ましい。

## 【 0 0 9 1 】

さらに、発色反応を促進させる目的で、発色助剤を加えることもできる。

発色助剤としては、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、カルボン酸アミド化合物、スルホンアミド化合物等が挙げられる。

これらの化合物は、カプラー化合物または塩基性物質の融点を低下させる、或いは、マイクロカプセル壁の熱透過性を向上させる作用を有することから、高い発色濃度が得られるものと考えられる。

## 【 0 0 9 2 】

ー化合物 (ii) ー

化合物(ii)は、用いる化合物に応じて適合する化合物、即ち、特定の光重合性モノマー ( $D^1$ 、 $D^2$ ) を選択して用いる。重合性基を有しない、発色成分と反応して発色する実質的に無色の化合物を使用する場合、該化合物は重合性基を有さないため、記録層に光重合による膜硬化作用を付与する必要があることから、同一分子内に重合性基と、発色成分と他の化合物との反応を抑制する部位とを有する実質的に無色の化合物(ii)を併用して用いる。

## 【 0 0 9 3 】

上記重合性基を有しない、発色成分と反応して発色する実質的に無色の化合物としては、重合性基を有しない全ての電子受容性化合物またはカプラー化合物を使用することができる。重合性基を有しない電子受容性化合物としては、発色成分の一つである電子供与性無色染料と反応して発色しうるものであれば、全て使用することができる。

## 【 0 0 9 4 】

重合性基を有しない電子受容性化合物を用いる場合、特定の光重合性モノマー  $D^1$  を併用するが、該光重合性モノマー  $D^1$  としては、電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応抑制機能を有し、分子内に少なくとも 1 個のビニル基を有する光重合性モノマーであることが好ましい。

具体的には、アクリル酸およびその塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類；メタクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類；無水マレイン酸、マレイン酸エステル類；イタコン酸、イタコン酸エステル類；スチレン類；ビニルエーテル類；ビニルエステル類；N-ビニル複素環類；アリールエーテル類；アリルエステル類等が挙げられる。

## 【0095】

これらのうち、特に、分子内に複数のビニル基を有する光重合性モノマーを使用することが好ましく、例えば、トリメチロールプロパンやペンタエリスリトール等の多価アルコール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；レゾルシノール、ピロガロール、フロログルシノール等の多価フェノール類やビスフェノール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；および、アクリレートまたはメタクリレート末端エポキシ樹脂、アクリレートまたはメタクリレート末端ポリエステル等が挙げられる。

## 【0096】

中でも、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ヘキサンジオール-1, 6-ジメタクリレートおよびジエチレングリコールジメタクリレート等が特に好ましい。

## 【0097】

上記光重合性モノマーD<sup>1</sup>の分子量としては、約100～約5000が好ましく、約300～約2000がより好ましい。

## 【0098】

上記光重合性モノマーD<sup>1</sup>は、発色成分と反応して発色する実質的に無色の化合物1質量部に対して、0.1～10質量部の範囲で使用する事が好ましく、0.5～5質量部の範囲で使用する事がより好ましい。0.1質量部未満では、露光工程で潜像を形成することができず、10質量部を超えると、発色濃度が低下するため好ましくない。

## 【0099】

上記重合性基を有しないカプラー化合物を用いる場合、特定の光重合性モノマー $D^2$ を併用して用いるが、該光重合性モノマー $D^2$ としては、カップリング反応の抑制効果を有する酸性基を有し、金属塩化合物でない光重合性モノマーであることが好ましい。

## 【0100】

上記光重合性モノマー $D^2$ としては、例えば、上記特願平11-36308号明細書の段落番号[0128]～段落番号[0130]に記載のものが挙げられる。

## 【0101】

上記光重合性モノマー $D^2$ は、発色成分と反応して発色する実質的に無色の化合物1質量部に対して、0.1～10質量部の範囲で使用することが好ましく、0.5～5質量部の範囲で使用することがより好ましい。0.1質量部未満では、露光工程で潜像を形成することができず、10質量部を超えると、発色濃度が低下することになり好ましくない。

## 【0102】

## &lt;記録材料&gt;

次に、本発明の記録材料について説明する。本発明の記録材料は、支持体上に記録層を有する記録材料であって、前記記録層は本発明の光重合性組成物を含むことを特徴とする。その基本的な構成としては、上述の記録材料(a)～(c)に該当するものが挙げられる。以下に、本発明の記録材料に用いられる構成成分について、詳述する。

## 【0103】

記録層中のマイクロカプセルに内包する発色成分Aとしては、実質的に無色の電子供与性無色染料またはジアゾニウム塩化合物が挙げられる。

## 【0104】

上記電子供与性無色染料としては、従来より公知のものを使用することができ、前記化合物B、化合物C又は化合物Eと反応して発色するものであれば全て使用することができる。

これら、発色成分の具体例は、特願平11-36308号明細書中に記載の化

合物、例えば、電子供与性化合物としては、段落番号〔0051〕～〔0059〕が、本発明の記録材料を多色の記録材料として用いる場合、上記電子供与性化合物と組み合わせて使用されるシアン、マゼンタ、イエローの各発色色素用の電子供与性無色染料としては、同明細書段落番号〔0060〕に記載されている。

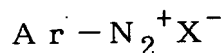
## 【0105】

上記電子供与性無色染料は、感光感熱記録層中に $0.1 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲で使用することが好ましく、 $0.1 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ の範囲で使用することがより好ましい。上記使用量が、 $0.1 \text{ g/m}^2$ 未満では、十分な発色濃度を得ることができず、 $1 \text{ g/m}^2$ を超えると、塗布適性が劣化するため好ましくない。

多層記録材料の場合には、上記使用量の電子供与性無色染料を含有する記録層を複数積層して構成する。

## 【0106】

上記ジアゾニウム塩化合物としては、下記式で表される化合物を挙げることができる。



〔式中、Arは芳香族環基を表し、 $\text{X}^-$ は酸アニオンを表す。〕

## 【0107】

このジアゾニウム塩化合物は加熱によってカブラーとカップリング反応を起こして発色したり、また光によって分解する化合物である。これらはAr部分の置換基の位置や種類によって、その最大吸収波長を制御することが可能である。

上記式において、Arは、置換又は無置換もアリール基を表し、該置換基及びアリール基としては上記特願平11-36308号明細書の段落番号〔0064〕～〔0067〕に記載されているものを用いることができる。

## 【0108】

本発明に用いられるジアゾニウム塩化合物の最大吸収波長 $\lambda_{\text{max}}$ は、 $450 \text{ nm}$ 以下であることが効果の点から好ましく、 $290 \sim 440 \text{ nm}$ であることがより好ましい。また、本発明において用いられるジアゾニウム塩化合物は、炭素原子数が12以上で、水に対する溶解度が1%以下で、かつ酢酸エチルに対する溶解度が5%以上であることが望ましい。

## 【0109】

本発明の記録材料に好適に使用しうるジアゾニウム塩化合物の具体例としては、前記特願平11-36308号明細書の段落番号[0064]～段落番号[0075]に例示されたもの等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

## 【0110】

本発明において、ジアゾニウム塩化合物は、単独で用いてもよいし、さらに色相調整等の諸目的に応じて、2種以上を併用することもできる。

## 【0111】

上記ジアゾニウム塩化合物は、感光感熱記録層中に $0.01 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の範囲で使用することが好ましく、 $0.02 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。 $0.01 \text{ g/m}^2$ 未満では、十分な発色性を得ることができず、 $3 \text{ g/m}^2$ を超えると、感度が低下したり、定着時間を長くする必要が生じるため好ましくない。

## 【0112】

感光感熱記録層中に使用する、同一分子内に重合性基と前記発色成分Aと反応して発色する部位とを有する実質的に無色の化合物Bとしては、上述の化合物(i)と同様のものを使用することができ、重合性基を有する電子受容性化合物または重合性基を有するカプラー化合物等の前記発色成分Aと反応して発色し、かつ光に反応して重合し、硬化するという両機能を有するものであれば全て使用することができる。

## 【0113】

また、本発明においては、前記発色成分Aと反応して発色する化合物として、前記のような重合性基を有する化合物Bに代えて、重合性基を有しない、発色成分Aと反応して発色する実質的に無色の化合物Cを使用することもできる。

但し、化合物Cは重合性基を有さないため、記録層に光重合による膜硬化作用を付与する必要があることから、他に重合性基を有する化合物Dを併用して用いる。化合物Dは、用いる上記化合物Cに応じて適合する化合物D、即ち、特定の光重合性モノマー（上述の光重合性モノマー $D^1$ 、 $D^2$ ）を選択して用いる。

## 【0114】

上記化合物Cとしては、重合性基を有しない全ての電子受容性化合物またはカ

プラー化合物を使用することができる。

重合性基を有しない電子受容性化合物としては、前記発色成分 A の一つである電子供与性無色染料と反応して発色しうるものであれば、全て使用することができる。

【0115】

重合性基を有しない電子受容性化合物としては、例えば、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ベントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金属錯体等が挙げられる。

具体的には、特公昭40-9309号、特公昭45-14039号、特開昭52-140483号、特開昭48-51510号、特開昭57-210886号、特開昭58-87089号、特開昭59-11286号、特開昭60-176795号、特開昭61-95988号等に記載されている。

上記の具体的な化合物としては、前記特願平11-36308号明細書の段落番号【0109】～段落番号【0110】に例示されたもの等が挙げられる。

【0116】

上記重合性基を有しない電子受容性化合物を使用する場合は、用いる電子供与性無色染料の使用量に対して5～1000質量%の範囲で使用する事が好ましい。

【0117】

重合性基を有しない電子受容性化合物を用いる場合、化合物D、即ち、特定の光重合性モノマーD<sup>1</sup>を併用するが、該光重合性モノマーD<sup>1</sup>については、上述のとおりである。

【0118】

上記の重合性基を有しないカプラー化合物としては、前記発色成分 A の一つであるジアソニウム塩化合物と反応して発色しうるものであれば全て使用することができる。

上記重合性基を有しないカプラー化合物は、塩基性雰囲気および／または中性雰囲気でジアソニウム塩化合物とカップリングして色素を形成するものであり、色相調整等種々目的に応じて、複数種を併用することが可能である。

## 【0119】

重合性基を有しないカプラー化合物としては、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などを挙げることができ、本発明の目的に合致する範囲で適宜、選択して使用することができる。

## 【0120】

上記重合性基を有しないカプラー化合物の具体例としては、前述の特願平11-36308号明細書の段落番号【0119】～段落番号【0121】に記載のものが挙げられる。

## 【0121】

重合性基を有しないカプラー化合物の詳細は、特開平4-201483号、特開平7-223367号、特開平7-223368号、特開平7-323660号、特開平5-278608号、特開平5-297024号、特開平6-18669号、特開平6-18670号、特開平7-316280号、等の公報に記載されており、本願出願人が先に提出した特願平8-12610号、特願平8-30799号、特開平9-216468号、特開平9-216469号、特開平9-319025号、特開平10-35113号、特開平10-193801号、特開平10-264532号等に記載されたものも参照できる。

## 【0122】

重合性基を有しないカプラー化合物は、重合性基を有するカプラー化合物の場合同様、感光感熱記録層中に $0.02 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲で添加することが好ましく、効果の点から $0.1 \sim 4 \text{ g/m}^2$ の範囲で添加することがより好ましい。添加量が $0.02 \text{ g/m}^2$ 未満では十分な発色濃度を得ることができないため、 $5 \text{ g/m}^2$ を越えると、塗布適性が悪くなることため好ましくない。

## 【0123】

カプラー化合物は、その他の成分とともに水溶性高分子を添加して、サンドミル等により固体分散して用いることもできるが、適当な乳化助剤とともに乳化し、乳化物として用いることもできる。ここで、固体分散または乳化する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を使用することができる。

これらの方法の詳細は、特開昭59-190886号、特開平2-141279号、特開平7-17145号に記載されている。

【0124】

また、カップリング反応を促進する目的で、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の有機塩基を用いることができる。

ここで用いる有機塩基は、上述の重合性基を有するカプラー化合物の場合と同様のものを挙げることができる。また、ここで使用できる有機塩基の使用量も同様である。

【0125】

また、発色反応を促進させる目的で用いる発色助剤も上述の重合性基を有するカプラー化合物の場合と同様のものを使用することができる。

【0126】

上記重合性基を有しないカプラー化合物を用いる場合、化合物D、即ち、特定の光重合性モノマーD<sup>2</sup>を併用して用いるが、該光重合性モノマーD<sup>2</sup>については上述のとおりである。

【0127】

感光感圧記録層中に使用する、発色成分Aと反応して発色させる実質的に無色の化合物Eとしては、重合性基を有するもの、有しないもののいずれであってもよく、上記発色成分Aと反応して発色しうるものであれば使用することができる。例えば、上述の通り、重合性基を有する前記化合物B及び重合性基を有しない前記化合物Cに挙げられる電子受容性化合物、カプラー化合物と同様のもの等を使用することができる。

【0128】

本発明の記録材料は、前述の感光感熱記録材料(a)～(c)に限定されるものではなく、先に述べたように目的に応じて様々な構成をとることができる。

【0129】

(保護層)

また、本発明の記録材料には、必要に応じて、保護層を設けることができる。

該保護層は、多色の多層記録材料の、照射光の入射光側である最外層に設けられるのが好ましい。

前記保護層としては、単層構造であってもよいし、二層以上の積層構造であってもよい。

【0130】

上記保護層に用いる材料としては、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子化合物、及びスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類などが挙げられる。

【0131】

上記保護層に用いる水溶性高分子化合物を架橋することによって、保存安定性をより一層向上させることもできる。この場合、上記架橋に用いる架橋剤としては、公知の架橋剤を使用することができ、具体的にはN-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアミドエピクロルヒドリンなどが挙げられる。

【0132】

上記保護層には、更に公知の顔料、金属石鹸、ワックス、界面活性剤などを使用することもでき、公知のUV吸収剤やUV吸収剤プレカーサーを添加することもできる。

【0133】

前記保護層の塗布量としては、 $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$  が好ましく、 $0.5 \sim 3 \text{ g}$

$\text{m}^2$  がより好ましい。

【0134】

(多色の記録材料)

多色の記録材料の場合は、支持体上に複数の単色の記録層を積層して構成され、各記録層にそれぞれ発色色相の異なる発色成分を含有するマイクロカプセルと、それぞれ異なる波長の光に感光する光重合性組成物と、を含有させることができる。上記光重合性組成物は、それぞれ異なる吸収波長を有する有機色素又は他の分光増感化合物を使用することによって、異なる波長の光に感光する光重合性組成物とすることができる。この場合、各色の感光感熱記録層間に中間層を設けることもできる。

【0135】

本発明の多色の多層の記録材料の感光感熱記録層又は感光感圧記録層は、例えば、以下のようにして得ることができる。

イエロー発色する発色成分を含有するマイクロカプセルと、光源の中心波長 $\lambda_1$ に感光する光重合性組成物と、を含有した第1の記録層を支持体上に設け、その層上に、マゼンタ発色する発色成分を含有するマイクロカプセルと、中心波長 $\lambda_2$ に感光する光重合性組成物と、を含有した第2の記録層を設け、さらにその層上に、シアン発色する発色成分を含有するマイクロカプセルと、波長 $\lambda_3$ に感光する光重合性組成物と、を含有した第3の記録層を設けて積層した感光感熱記録層又は感光感圧記録層より構成することができる。また、必要に応じて、保護層を設けたり、それぞれの記録層の間に中間層を設けた感光感熱記録層とすることもできる。なお、ここで、それぞれの光源の中心波長 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ は互いに異なる。

【0136】

本発明に適用される如き多色の記録層を有する記録材料を用いて画像形成する場合、露光工程で、各記録層の吸収波長に適合した、波長の異なる複数の光源を用いて画像露光することにより、光源の吸収波長を有する記録層が選択的にそれぞれ潜像を形成するため、多色画像を高感度、かつ高鮮鋭に形成することができ、その後、記録層表面を光照射することにより、層内に残存する分光増感化合

物をはじめとする光重合開始剤による地肌部の着色を消色することができるため、高いコントラストを有する高画質な画像を形成することができる。

## 【0137】

本発明の記録材料では、用いる電子供与性無色染料またはジアゾニウム塩化合物（以下、適宜、発色成分と称する）をマイクロカプセルに内包して使用する。マイクロカプセル化する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。

例えば、米国特許第2800457号、同28000458号に記載の親水性壁形成材料のコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号、英国特許第990443号、特公昭38-19574号、同42-446号、同42-771号等に記載の界面重合法、米国特許第3418250号、同3660304号に記載のポリマー析出による方法、米国特許第3796669号に記載のイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号に記載のイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同4087376号、同4089802号に記載の尿素-ホルムアルデヒド系、尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025455号に記載のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシプロピルセルロース等の壁形成材料を用いる方法、特公昭36-9168号、特開昭51-9079号に記載のモノマーの重合による *in situ* 法、英国特許第952807号、同965074号に記載の電解分散冷却法、米国特許第3111407号、英国特許第930422号に記載のスプレードライニング法等が挙げられる。

## 【0138】

マイクロカプセル化する方法はこれらに限定されるものではないが、本発明の記録材料においては、特に、発色成分をカプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解または分散させ調製した油相を、水溶性高分子を溶解した水相と混合し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散した後、加温することによりその油滴界面で高分子形成反応を起こし、高分子物質のマイクロカプセル壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。

即ち、短時間内に均一な粒径のカプセルを形成することができ、生保存性にす

ぐれた記録材料とすることができる。

【0139】

高分子を形成するリアクタントは、油滴内部および／または油滴外部に添加される。高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等が挙げられる。中でも、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートが好ましく、ポリウレタン、ポリウレアが特に好ましい。上記の高分子物質は、2種以上併用して用いることもできる。

【0140】

前記水溶性高分子としては、例えば、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0141】

例えば、ポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合には、多価イソシアネートおよびそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えば、ポリオール、ポリアミン）を水溶性高分子水溶液（水相）またはカプセル化すべき油性媒体（油相）中に混合し、これらを乳化分散した後、加温することにより油滴界面で高分子形成反応が生じ、マイクロカプセル壁を形成することができる。

【0142】

上記多価イソシアネート及びそれと反応する相手のポリオール、ポリアミンとしては、米国特許第3281383号、同3773695号、同3793268号、特公昭48-40347号、同49-24159号、特開昭48-80191号、同48-84086号に記載されているものを使用することができる。

【0143】

本発明において、発色成分を含有するマイクロカプセルを調製する際、内包する発色成分は、該カプセル中に溶液状態で存在していても、固体状態で存在していてもよい。

上記溶媒としては、前記の光硬化性組成物の乳化分散させる場合に用いる溶媒と同様のものを用いることができる。

電子供与性無色染料またはジアゾニウム塩化合物をカプセル中に溶液状態で内包させる場合、電子供与性無色染料またはジアゾニウム塩化合物を溶媒に溶解した状態でカプセル化すればよく、この場合、溶媒は電子供与性無色染料100質量部に対して、1～500質量部の範囲で使用することが好ましい。

## 【0144】

また、カプセル化しようとする電子供与性無色染料またはジアゾニウム塩化合物の上記溶媒に対する溶解性が劣る場合には、溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもできる。この低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド等が挙げられる。

## 【0145】

一方、用いる水相には水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに上記油相を投入後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、該水溶性高分子は分散を均一に、かつ容易にするとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒として作用する。ここで、更に均一に乳化分散し安定化させるためには、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤は周知の乳化用界面活性剤が使用可能である。また、界面活性剤を添加する場合には、界面活性剤の添加量は、油相の質量に対して0.1%～5%、特に0.5%～2%であることが好ましい。

## 【0146】

また、水相に含有させる界面活性剤は、アニオン性またはノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈殿や凝集を起こさないものを好適に選択して使用することができる。

好ましい界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等を挙げることができる。

## 【0147】

上述したように、油相を混合する水相に保護コロイドとして含有させる水溶性

高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。

## 【0148】

アニオン性高分子としては、天然、合成のいずれのものも用いることができ、例えば、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 基等を有するものが挙げられる。

具体的には、アラビヤゴム、アルギン酸、ベクチン等の天然物；カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチン等のゼラチン誘導体、硫酸化デンプン、硫酸化セルロース、リグニンスルホン酸等の半合成品；無水マレイン酸系（加水分解物を含む）共重合体、アクリル酸系（メタクリル酸系）重合体および共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸系重合体および共重合体、カルボキシ変成ポリビニルアルコール等の合成品が挙げられる。

## 【0149】

ノニオン性高分子としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。

両性高分子としては、ゼラチン等が挙げられる。これらのうち、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコールが好ましい。

上記水溶性高分子は0.01～10質量%の水溶液として用いられる。

## 【0150】

本発明の記録層中に含有させる発色成分をはじめとする全ての成分は、例えば、水溶性高分子、増感剤およびその他の発色助剤等とともに、サンドミル等の手段により固体分散して用いることもできるが、予め水に難溶性又は不溶性の高沸点有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤および／または水溶性高分子を保護コロイドとして含有する高分子水溶液（水相）と混合し、ホモジナイザー等で乳化した乳化分散物として用いることがより好ましい。この場合、必要に応じて、低沸点溶剤を溶解助剤として用いることもできる。

さらに、上記の発色成分をはじめとする全ての成分は、それぞれ別々に乳化分散することも、予め混合してから高沸点溶媒に溶解し乳化分散することも可能である。好ましい乳化分散粒子径は1  $\mu\text{m}$ 以下である。

## 【0151】

乳化は、上記成分を含有した油相と保護コロイド及び界面活性剤を含有する水相を、高速攪拌、超音波分散等の通常の微粒子乳化に用いられる手段、例えば、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミルなど、公知の乳化装置を用いて容易に行うことができる。

乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために、乳化物を 30～70℃に加温する。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、十分な攪拌を行う等の必要がある。

#### 【0152】

また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加してもよい。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その発生の終息をもっておよそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的の色素を内包したマイクロカプセルを得ることができる。

#### 【0153】

本発明の記録材料に用いるマイクロカプセルの平均粒子径は、20  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、高解像度を得る観点から 5  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。形成したマイクロカプセルの径が小さすぎると、一定固形分に対する表面積が大きくなり多量の壁剤が必要となるため、上記平均粒子径は 0.1  $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

#### 【0154】

本発明の記録材料を多色の記録材料として用いる場合、記録材料の感光感熱記録層又は感光感圧記録層は、支持体上に複数の記録層を積層して構成され、その各記録層には、それぞれ異なる色相に発色する電子供与性無色染料又はジアゾニウム塩化合物を含有するマイクロカプセルと、それぞれ最大吸収波長の異なる有機色素または他の分光増感化合物を含有する光重合性組成物と、が含有され、光照射した際、その光源波長の違いにより感光し、多色画像を構成する。

#### 【0155】

(中間層)

また、上記感光感熱記録層又は感光感圧記録層を構成する各単色の記録層間には、中間層を設けることができる。中間層は、主にバインダーから構成され、必

要に応じて、硬化剤やポリマーラテックス等の添加剤を含有することができる。

#### 【0156】

本発明の記録材料において、保護層、感光感熱記録層又は感光感圧記録層、中間層等の各層に用いるバインダーとしては、上記光重合性組成物の乳化分散に用いるバインダーと同様のもの、発色成分をカプセル化する際に用いる水溶性高分子のほか、ポリスチレン、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートやそれらの共重合体等のアクリル樹脂、フェノール樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、エチルセルロース、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の溶剤可溶性高分子、或いは、これらの高分子ラテックスを用いることもできる。

中でも、ゼラチンおよびポリビニルアルコールが好ましい。

#### 【0157】

(その他)

本発明の記録材料を構成する各記録層には、塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止等の種々の目的で、種々の界面活性剤を用いることができる。

界面活性剤としては、例えば、非イオン性界面活性剤であるサポニン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンオキサイドのアルキルエーテル等のポリエチレンオキサイド誘導体やアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレナルキルフェニルエーテル類等のアニオン性界面活性剤、アルキルベタイン類、アルキルスルホベタイン類等の両性界面活性剤、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤を用いることができる。

#### 【0158】

さらに、記録層には、これまで述べた添加剤等のほか、必要に応じて、他の添加剤を添加することができる。

例えば、染料、紫外線吸収剤、可塑剤、蛍光増白剤、マット剤、塗布助剤、硬

化剤、帯電防止剤、滑り性改良剤等を添加することもできる。

上記各添加剤の代表例は、「Research Disclosure, Vol. 1, 176」(1978年12月、Item 17643)および「同Vol. 187」(1979年11月、Item 18716)に記載されている。

#### 【0159】

本発明の記録材料では、感光感熱記録層又は感光感圧記録層、中間層、保護層等の各層に必要な応じて硬化剤を併用することができる。

特に、保護層中に硬化剤を併用し、保護層の粘着性を低減することが好ましい。硬化剤としては、例えば、写真感光材料の製造に用いられる「ゼラチン硬化剤」が有用であり、例えば、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系の化合物、米国特許第3635718号等に記載の反応性のハロゲン化合物、米国特許第3635718号等に記載の反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物、米国特許第3017280号等に記載のアジリジン系化合物、米国特許第3091537号等に記載のエポキシ系化合物、ムコクロル酸等のハロゲノカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサン、ジクロロジオキサン等のジオキサン類、米国特許第3642486号や米国特許第3687707号に記載のビニルスルホン類、米国特許第3841872号に記載のビニルスルホンブレカーサー類、米国特許第3640720号に記載のケトビニル類を用いることができ、また、無機硬化剤として、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、硼酸等も用いることができる。

#### 【0160】

中でも、1, 3, 5-トリアクロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、1, 2-ビスビニルスルホニルメタン、1, 3-ビス(ビニルスルホニルメチル)プロパノール-2、ビス( $\alpha$ -ビニルスルホニルアセトアミド)エタン、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン・ナトリウム塩、2, 4, 6-トリエチレニミノ-s-トリアジンや硼酸等の化合物が好ましい。

上記硬化剤は、バインダーの使用量に対して、0.5~5質量%の範囲で添加することが好ましい。

#### 【0161】

本発明の記録材料は、感光感熱記録層用塗布液、感光感圧記録層用塗布液、保護層用塗布液等を前記各構成成分を必要に応じて溶媒中に溶解する等の手段により調製した後に、各塗布液を順次、所望の支持体上に塗布、乾燥することで得ることができる。

塗布液の調製に使用できる溶媒としては、水；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、メチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール；メチレンクロライド、エチレンクロライド等のハロゲン系溶剤；アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸メチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル；トルエン；キシレン等の単独物、およびこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。中でも、水が特に好ましい。

#### 【0162】

感光感熱記録層用塗布液又は感光感圧記録層用塗布液を支持体上に塗布するには、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、ロールドクターコーター、リバースロールコーター、トランスファーロールコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、カーテンコーター、エクストルージョンコーター等を用いることができる。

#### 【0163】

塗布方法としては、「Research Disclosure, Vol. 200」（1980年12月，Item 20036 XV項）を参考に塗布することができる。

感光感熱記録層又は感光感圧記録層の層厚としては、0.1～50  $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、5～35  $\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。

#### 【0164】

前記のようにして得られた本発明の記録材料は、色調に優れたフルカラー画像を形成することが可能なため、様々な用途に利用することができる。

例えば、カラープリンター、ラベル、カラープルフ、コピー、ファックス、第2原図等の用途が挙げられる。

#### 【0165】

## (支持体)

本発明の記録材料に用いる支持体としては、紙、コーティツドペーパー、ラミネート紙等の合成紙；ポリエチレンテレフタレートフィルム、3酢酸セルロースフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム等のフィルム；アルミニウム、亜鉛、銅等の金属板；または、これらの支持体表面に表面処理、下塗、金属蒸着処理等の各種処理を施したもの等を挙げることができる。さらに、「Research Disclosure, Vol. 200」(1980年12月、Item 20036 XVII項)の支持体も挙げることができる。これらの支持体には蛍光増白剤、青み付け染料、顔料等を含むさせることもできる。また、支持体自体が弾性を有するポリウレタンフォームやゴム等のシートを用いることもできる。

さらに、必要に応じて、用いる支持体の表面にはアンチハレーション層を、裏面にはスベリ層、アンチスタチック層、カール防止層、粘着剤層等を設けることができる。

さらにまた、支持体と感光感熱記録層又は感光感圧記録層との間に接着層を設けて、用いた支持体を剥離紙として使用するシール状の態様に構成することもできる。

## 【0166】

支持体と感光感熱記録層又は感光感圧記録層との間、或いは、透明支持体の場合は、支持体の感光感熱記録層又は感光感圧記録層を設けられていない側の表面に、上記アンチハレーション層を設ける場合には、光照射又は熱によって漂白可能なアンチハレーション層を設けることができる。

## 【0167】

光照射によって漂白可能な層とする場合には、例えば、上述の有機色素と有機ホウ素化合物とを組合せたものを利用することができ、熱によって漂白可能な層とする場合には、例えば、熱によって塩基又は求核剤が発生し、共存する有機色素を漂白しうるような構成が利用できる。

## 【0168】

上記支持体と感光感熱記録層又は感光感圧記録層との間には、酸素透過性の低

い、ゼラチン、ポリビニルアルコール（PVA）等のポリマーを含有してなる層を設けることもでき、該層を設けることによって、形成画像の光酸化に起因する退色を効果的に防止することができる。

【 0 1 6 9 】

本発明の記録材料は、潜像を形成するための露光と同じに又は露光後に、加熱又は加圧現像処理を行なうことによって、画像形成できる。

本発明の記録材料が、感光感熱記録材料である場合には、加熱現像処理によって、また、感光感圧記録材料である場合には、加圧現像処理によって可視画像とすることができる。

【 0 1 7 0 】

本発明の記録材料は、潜像を形成するための露光と同時に、または露光後に加熱現像処理を行うことにより、画像を形成することができる。

加熱現像処理する際の加熱方法としては、従来公知の方法を用いることができ、一般に、加熱温度が80～200℃であることが好ましく、85～130℃であることがより好ましい。加熱時間は、3秒～1分の範囲が好ましく、5秒～30秒の範囲がより好ましい。

【 0 1 7 1 】

加熱現像処理後、記録層表面を光照射することにより、形成画像を定着し、かつ記録層中に残存する分光増感化合物、ジアゾニウム塩化合物等の地肌部の白色性を低下させる成分を消色、分解または失活させることが好ましい。

このようにすることにより、地肌部（非画像部）をはじめとする記録層中に残存する地肌部を着色している成分を除去することができ、かつ残存するジアゾニウム塩化合物も失活して発色反応を抑制することができるため、画像中の濃度変動が抑制でき、画像保存性を大幅に向上させることができる。

【 0 1 7 2 】

本発明の感光感熱記録材料は、上記記録方法による態様のみならず、公知の他の記録方法にも使用することができる。

例えば、サーマルヘッド等の加熱装置を用いた感熱記録やコントラスト、画像品質向上を目的として、国際出願WO95/31745号明細書に記載の、3M

社提案のハロゲン化銀感光感熱記録材料に用いるレーザービームを照射することによって画像形成する記録方法にも使用することができる。

即ち、潜像形成の際のレーザービームの照射過程において、(1) 目標対象物上で、高さ又は長さの少なくとも一方が  $600\mu\text{m}$  以下のビームスポットを形成することのできる放射光源を用意し、また(2) この光源に感光する記録材料を所定の目標位置に配置した後に、まず、(3) 上記光源が長さ又は幅の少なくとも一方が  $250\mu\text{m}$  以下のビームスポットとかなるよう調整し、このビームを用いて画像分布に従い照射する。(4) 照射したスポットに対して、次に照射するビームの少なくともいくつかのスポットがオーバーラップして照射されるように、画像分布に従って照射する画像形成技術、

#### 【0173】

或いは、記録材料を露光して潜像を形成する方法において、(1) 感光させる光源を用意し、(2) この光源のビームスポットの高さ又は長さの一方が  $600\mu\text{m}$  以下の小領域を複数照射し、そのうち、少なくとも1つの小領域に要するエネルギーの少なくとも10%、即ち、複数の小領域のうち少なくとも10%が、他の1つの小領域とオーバーラップするように照射する画像形成技術、等を根幹とするものである。

#### 【0174】

また、特開昭60-195568号に記載のキャノン(株)提案の記録方法、即ち、記録材料面に照射するレーザービームの入射角を傾けることにより、入射ビームが記録材料の感光層界面で反射する反射ピッチをビームスポット径より大きくし、記録材料に生ずる光干渉を防止する技術を用いることにより、より高品質の画像を得ることができる技術にも使用することができる。この場合、照射するレーザービームのエネルギーを調整して着色画像濃度を制御しうる。

#### 【0175】

上記加圧現象処理の際の加圧方法としては、従来公知の方法の中から適宜選択することができ、一般に、加圧式プラテンローラー、点接触ボール等を用いて処理することができる。

上記加圧時の圧力としては、 $10\sim 300\text{kg}/\text{cm}^2$ が好ましく、 $130\sim$

200 kg/cm<sup>2</sup>がより好ましい。

上記圧力が、10 kg/cm<sup>2</sup>未満であると、十分な発色濃度が得られないことがあり、300 kg/cm<sup>2</sup>を超えると、硬化したマイクロカプセルまで破壊され、画像のディスクリミネーションが不十分となることがある。加圧現象処理後、感光感熱記録層表面を光照射することにより、形成画像を定着し、かつ、記録層中に残存させる成分を消色、分解又は失活させる。

従って、地肌部（非画像部）をはじめとする記録層中に残存する地肌部を着色している成分を除去することができ、ジアゾニウム塩化合物を用いた場合には、残存するジアゾニウム塩化合物も失活して発色反応を抑制できるため、形成画像の濃度変動を抑制でき、画像保存性を大幅に向上させることができる。

【0176】

#### <記録方法>

つぎに、本発明の記録方法について説明する。本発明の記録方法は、本発明の感光感熱記録材料を、少なくとも、画像露光により光重合性組成物が潜像を形成する露光工程と、加熱により発色成分が潜像に応じて発色し、画像形成する発色工程と、記録層表面を光照射して形成画像を定着し、有機色素を消色する定着工程とを有することを特徴とする。尚、本発明の記録方法は、上記発色工程において、加圧により発色成分を潜像に応じて発色させて画像を形成することで、感光感熱記録材料を用いることもできる。

【0177】

上記露光工程では、層中の光重合性組成物が、所望の画像形状のパターンに応じて、その画像形状に露光され、潜像を形成し、その後、発色工程で記録層面を加熱又は加圧することにより感光感熱記録層中に含まれる発色成分と、発色成分と反応して発色する化合物、或いは、化合物中の発色する特定の基とが反応して、予め形成された潜像の形状に発色し、画像を形成する。ここで発色画像の最大発色濃度を好ましい範囲に制御するためには、各色の感光域に応じた波長で、所望の発色濃度が得られる光量で全面露光する等の手段を用いることができる。

【0178】

上記露光工程で画像形成用に用いる光源としては、感光感熱記録層中に特定領

域に吸収を有する分光増感化合物等の光吸収材料を用いることにより、紫外～赤外領域に光源波長を有する光源から任意に選択して使用することができる。具体的には、最大吸収波長が300～1000nmの範囲にある光源が好ましい。

この場合、使用する有機色素等の光吸収材料の吸収波長に適合する波長を有する光源を適宜選択して用いることが好ましい。上記のように光吸収材料を選択的に使用することにより、青～赤色の光源や小型で安価な赤外レーザー等を使用することができ、用途が広がるだけでなく、高感度化、高鮮鋭化を図ることができる。

上記の中でも、特に、青色、緑色、赤色等のレーザー光源またはLEDを用いることが、装置の簡易小型化、低コスト化を達成しうる点で好ましい。

#### 【0179】

本発明の画像記録方法においては、上記発色工程を経た後に、記録層表面の全面をさらに特定の光源により光照射することにより、上記発色工程で形成された画像を定着し、かつ記録層中に残存する光重合開始剤成分による着色を消色する定着工程を設ける。この定着工程を経ることにより、非画像部の白色性を高めることができ、化学的に安定した最終画像を得ることができる。また、発色成分にジアゾニウム塩化合物を用いた場合には、画像形成後の記録層中に残存するジアゾニウム塩化合物をも光照射により失活させることができるため、濃度変動、変色等のない形成画像の保存安定化にも寄与しうる。

#### 【0180】

上記定着工程で用いることのできる光源としては、水銀灯、超高圧水銀灯、無電極放電型水銀灯、キセノンランプ、タングステンランプ、メタルハライドランプ、蛍光灯等の幅広い光源を好適に用いることができる。

上記のうち、感光感熱記録材料の感光感熱記録層又は感光感圧記録層中に用いる有機色素及び有機ホウ素化合物等の吸収波長に適合した波長を有する光源を適宜選択して使用することが好ましい。

#### 【0181】

定着工程での上記光源を用いた光照射の方法としては、特に限定されるものではなく、記録層表面全面を一度に照射する方法でも、スキャニング等により記録

面を徐々に光照射し最終的に全面を照射する方法でもよいが、ほぼ均一の照射光を用いて、最終的に画像形成後の感光感熱記録材料の記録面全体に照射することができる方法であればよい。このように、記録層全体を光照射することが本発明の効果を向上させる観点から好ましい。

上記光源を用いて光照射する時間は、形成画像が定着し、地肌部を十分に消色しうるのに要する時間照射する必要があるが、数秒～数十分の範囲で照射することが十分な画像定着性と消色性を得る観点から好ましく、数秒～数分の範囲で照射することがより好ましい。

#### 【0182】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下実施例中の「部」及び「%」は、それぞれ「質量部」、「質量%」を表す。

#### 【0183】

##### <電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液の調製>

##### (1-a) 電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液 (I) の調製

酢酸エチル 16.9 g に、イエロー発色の下記電子供与性無色染料 (1) 8.9 g を溶解し、カプセル壁材 (商品名: タケネート D-110N, 武田薬品工業 (株) 製) 20 g とカプセル壁材 (商品名: ミリオネート MR200, 日本ポリウレタン工業 (株) 製) 2 g とを添加した。

得られた溶液を、8%フタル化ゼラチン 42 g と 10%ドデシルベンゼンルスルホン酸ナトリウム溶液 1.4 g との混合液中に添加した後、温度 20℃ で乳化分散し、乳化液を得た。次いで、得られた乳化液に水 14 g と 2.9%テトラエチレンペンタミン水溶液 72 g とを加え、攪拌しながら 60℃ に加温し、2時間経過後、下記電子供与性無色染料 (1) を芯とする、平均粒径 0.5 μm のマイクロカプセル液 (I) を得た。

#### 【0184】

##### (1-b) 電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液 (II) の調製

上記 (1-a) で用いた下記電子供与性無色染料 (1) に代えて、マゼンタ発

色の下記電子供与性無色染料(2)を用いた以外、上記(1-a)と同様の方法により、下記電子供与性無色染料(2)を芯とする、平均粒径0.5 $\mu$ mのマイクロカプセル液(II)を得た。

【0185】

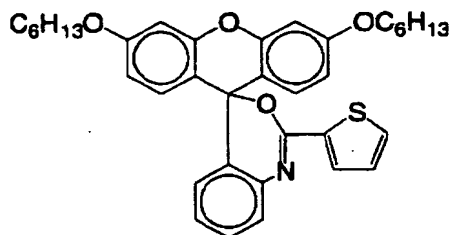
(1-c) 電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液(III)の調製

上記(1-a)で用いた下記電子供与性無色染料(1)に代えて、シアン発色の下記電子供与性無色染料(3)を用いた以外、上記(1-a)と同様の方法により、下記電子供与性無色染料(3)を芯とする、平均粒径0.5 $\mu$ mのマイクロカプセル液(III)を得た。

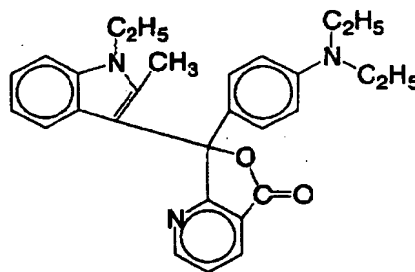
【0186】

【化31】

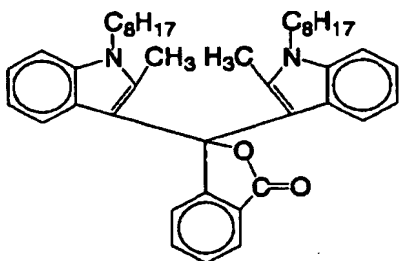
電子供与性無色染料(1)



電子供与性無色染料(3)



電子供与性無色染料(2)



【0187】

<光重合性組成物乳化液の調製>

(2-a) 光重合性組成物乳化液(1)の調製(有機ホウ素化合物4モル使用)

重合性基を有する下記電子受容性化合物(1)と(2)の混合物5gと下記熱

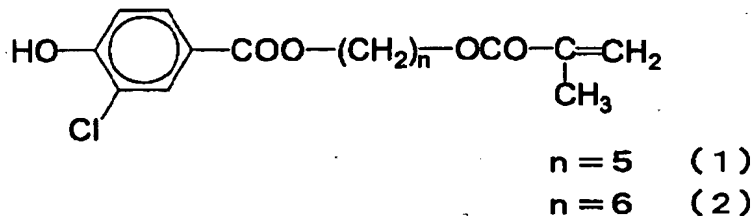
重合禁止剤 (A L I) 0. 0 1 7 g とを酢酸イソプロピル (水への溶解度約 4. 3 %) 5. 5 g 中で 4 2℃ にて溶解し、この混合溶液中に上記カチオン型有機色素 (1 - 1 6) を 0. 0 4 2 g と、上記有機ホウ素化合物 (A - 6) を 0. 1 3 g (4 モルに相当) と、高感度化を目的とした下記助剤 (1) 0. 0 4 2 g とを添加し 4 2℃ にて溶解した。

得られた溶液を、8 %ゼラチン水溶液 1 3 g と、下記 1 0 %界面活性剤 (1) 水溶液 0. 8 g との混合溶液中に添加し、ホモジナイザー (日本精機 (株) 製) を用いて回転数 1 0 0 0 0 回転で 5 分間乳化し、光重合性組成物の乳化液 (1) を得た。

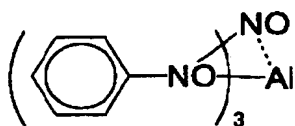
【 0 1 8 8 】

【化 3 2】

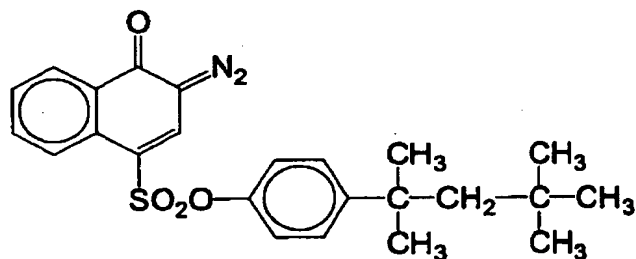
重合性の電子受容性化合物



AL I



助剤 (1)



界面活性剤 (1)



【0 1 8 9】

(2-b) 光重合性組成物乳化液 (2) の調製 (有機ホウ素化合物 8 モル使用)

上記 (2-a) で用いた有機ホウ素化合物 (A-6) 0.13 g (4 モル相当) に代えて、上記有機ホウ素化合物 (A-6) 0.26 g (8 モル相当) を用いた以外は、前記 (2-a) と同様にして光重合性組成物乳化液 (2) を得た。

【0 1 9 0】

(2-c) 光重合性組成物乳化液 (3) の調製 (有機ホウ素化合物 14 モル使用)

)

上記(2-a)で用いた有機ホウ素化合物(A-6) 0.13g(4モル相当)に代えて、上記有機ホウ素化合物(A-6) 0.46g(14モル相当)を用いた以外は、上記(2-a)と同様にして光重合性組成物乳化液(3)を得た。

【0191】

(2-d) 光重合性組成物乳化液(4)の調製(有機ホウ素化合物8モル使用)

上記(2-a)で用いた有機ホウ素化合物(A-6)に代えて、上記有機ホウ素化合物(20-i) 0.25g(8モル相当)を用いた以外は、上記(2-a)と同様にして光重合性組成物乳化液(4)を得た。

【0192】

(2-e) 光重合性組成物乳化液(5)の調製(有機ホウ素化合物併用使用)

上記(2-b)で用いた有機ホウ素化合物(A-6) 0.26g(8モル相当)に、更に上記有機ホウ素化合物(20-i) 0.25g(8モル相当)を併用した以外は、上記(2-a)と同様にして光重合性組成物乳化液(5)を得た。

【0193】

(2-f) 光重合性組成物乳化液(6)の調製(有機ホウ素化合物8モル使用)

上記(2-a)で用いたカチオン性有機色素(1-16)に代えて上記カチオン性有機色素(1-12)を0.042gを用いて、有機ホウ素化合物(A-6)を0.26g(8モル相当)用いた以外は、上記(2-a)と同様にして光重合性組成物乳化液(6)を得た。

【0194】

(2-g) 光重合性組成物乳化液(7)の調製(有機ホウ素化合物併用使用)

上記(2-a)で用いたカチオン性有機色素(1-16)に代えて上記カチオン性有機色素(1-12)を0.042gを用いて、有機ホウ素化合物(A-6) 0.26g(8モル相当)に更に有機ホウ素化合物(20-i)を0.25g(8モル相当)併用した以外は、上記(2-a)と同様にして光重合性組成物乳化液(7)を得た。

【0195】

(2-h) 光重合性組成物乳化液(8)の調製(有機ホウ素化合物4モル使用)

上記(2-a)で用いたカチオン性有機色素(1-16)に代えて上記カチオン性有機色素(3-15)を0.042gを用いて、有機ホウ素化合物(A-6)に代えて有機ホウ素化合物(29)を0.25g(4モル相当)用いた以外は、上記(2-a)と同様にして光重合性組成物乳化液(8)を得た。

【0196】

(2-i) 光重合性組成物乳化液(9)の調製(有機ホウ素化合物併用使用)

上記(2-a)で用いたカチオン性有機色素(1-16)に代えて、カチオン性有機色素(3-15)を0.042g用いて、有機ホウ素化合物(A-6)に代えて有機ホウ素化合物(29)0.25g(4モル相当)に更に有機ホウ素化合物(20-i)0.25g(8モル相当)を併用した以外は、上記(2-a)と同様にして光重合性組成物乳化液(9)を得た。

【0197】

(2-j) 光重合性組成物乳化液(10)の調製(有機ホウ素化合物8モル使用)

上記(2-a)で用いたカチオン性有機色素(1-16)に代えてカチオン性有機色素(2-1)0.042gを、有機ホウ素化合物(A-6)0.13gに代えて有機ホウ素化合物(A-6)0.167g(8モル相当)を用いた以外は、上記(2-a)と同様にして光重合性組成物乳化液(10)を得た。

【0198】

(2-K) 比較例用光重合性組成物乳化液(11)の調製(有機ホウ素化合物0.5モル使用)

上記(2-a)で用いた有機ホウ素化合物(A-6)0.13gに代えて有機ホウ素化合物(A-6)0.016g(0.5モル相当)を用いた以外は、上記(2-a)と同様にして光重合性組成物乳化液(11)を得た。

【0199】

(2-L) 比較例用光重合性組成物乳化液(12)の調製(有機ホウ素化合物0.5モル使用)

上記(2-f)で用いた有機ホウ素化合物(A-6)0.26gに代えて有機ホウ素化合物(A-6)0.015g(0.5モル相当)を用いた以外は、上記

(2-f)と同様にして光重合性組成物乳化液(12)を得た。

【0200】

(2-M)比較例用光重合性組成物乳化液(13)の調製(有機ホウ素化合物0.5モル使用)

上記(2-h)で用いた有機ホウ素化合物(29)0.25gに代えて有機ホウ素化合物(29)0.032g(0.5モル相当)を用いた以外は、上記(2-h)と同様にして光重合性組成物乳化液(13)を得た。

【0201】

＜感光感熱記録層用塗布液の調製＞

(3-a)感光感熱記録層用塗布液(1)の調製－〔マゼンタ〕

電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液(II)2gと、光重合性組成物乳化液(1)8gと、4%ゼラチン水溶液1.5gとを混合し、感光感熱記録層用塗布液(1)を調製した。

【0202】

(3-b)感光感熱記録層用塗布液(2)の調製－〔マゼンタ〕

電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液(II)2gと、光重合性組成物乳化液(2)8gと、4%ゼラチン水溶液1.5gとを混合し、感光感熱記録層用塗布液(2)を調製した。

【0203】

(3-c)感光感熱記録層用塗布液(3)の調製－〔マゼンタ〕

電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液(II)2gと、光重合性組成物乳化液(3)8gと、4%ゼラチン水溶液1.5gとを混合し、感光感熱記録層用塗布液(3)を調製した。

【0204】

(3-d)感光感熱記録層用塗布液(4)の調製－〔マゼンタ〕

電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液(II)2gと、光重合性組成物乳化液(4)8gと、4%ゼラチン水溶液1.5gとを混合し、感光感熱記録層用塗布液(4)を調製した。

【0205】

(3-e) 感光感熱記録層用塗布液 (5) の調製 - [マゼンタ]

電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液 (I I) 2 g と、光重合性組成物乳化液 (5) 8 g と、4 %ゼラチン水溶液 1.5 g とを混合し、感光感熱記録層用塗布液 (5) を調製した。

【0206】

(3-f) 感光感熱記録層用塗布液 (6) の調製 - [シアン]

電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液 (I I I) 2 g と、光重合性組成物乳化液 (6) 5.5 g と、4 %ゼラチン水溶液 1.0 g とを混合し、感光感熱記録層用塗布液 (6) を調製した。

【0207】

(3-g) 感光感熱記録層用塗布液 (7) の調製 - [シアン]

電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液 (I I I) 2 g と、光重合性組成物乳化液 (7) 5.5 g と、4 %ゼラチン水溶液 1.0 g とを混合し、感光感熱記録層用塗布液 (7) を調製した。

【0208】

(3-h) 感光感熱記録層用塗布液 (8) の調製 - [イエロー]

電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液 (I) 4 g と、光重合性組成物乳化液 (8) 8 g と、4 %ゼラチン水溶液 2 g とを混合し、感光感熱記録層用塗布液 (8) を調製した。

【0209】

(3-i) 感光感熱記録層用塗布液 (9) の調製 - [イエロー]

電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液 (I) 4 g と、光重合性組成物乳化液 (9) 8 g と、4 %ゼラチン水溶液 2 g とを混合し、感光感熱記録層用塗布液 (9) を調製した。

【0210】

(3-j) 感光感熱記録層用塗布液 (10) の調製 - [マゼンタ]

電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液 (I I) 2 g と、光重合性組成物乳化液 (10) 8 g と、4 %ゼラチン水溶液 1.5 g とを混合し、感光感熱記録層用塗布液 (10) を調製した。

【0 2 1 1】

(3-K) 比較例用感光感熱記録層用塗布液(11)の調製—〔マゼンタ〕

電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液(II) 2 g と、光重合性組成物乳化液(11) 8 g と、4%ゼラチン水溶液1.5 g とを混合し、感光感熱記録層用塗布液(11)を調製した。

【0 2 1 2】

(3-L) 比較例用感光感熱記録層用塗布液(12)の調製—〔シアン〕

電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液(III) 2 g と、光重合性組成物乳化液(12) 5.5 g と、4%ゼラチン水溶液1.0 g とを混合し、感光感熱記録層用塗布液(12)を調製した。

【0 2 1 3】

(3-M) 比較例用感光感熱記録層用塗布液(13)の調製—〔イエロー〕

電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液(I) 4 g と、光重合性組成物乳化液(13) 8 g と、4%ゼラチン水溶液2.0 g とを混合し、感光感熱記録層用塗布液(13)を調製した。

【0 2 1 4】

<中間層用塗布液の調製>

(膨潤性合成雲母の分散液(1)の調整)

ドデシル硫酸ソーダ2 g を加えた水188 g に合成雲母(スズライト40H, エムアールアイ(MRI)社製) 1.2 g を添加し、ホモイジナイザーを用いて、10000 rpm で30分間分散し、更に5.6%ゼラチン水溶液200 g を加えて膨潤性合成雲母の分散液(1)を調整した。

【0 2 1 5】

(中間層用途布液の調整)

16%ゼラチン水溶液8.5 g と、蒸留水12.6 g と、上記膨潤性合成雲母(1) 5.5 g と下記2%界面活性剤(2)水溶液1.6 g とを混合し、中間層用塗布液(1)を調製した。

【0 2 1 6】

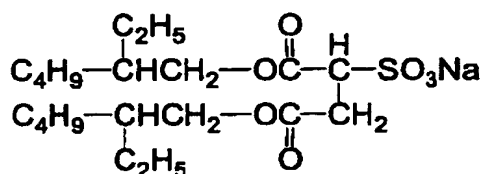
<保護層用塗布液の調製>

18%ゼラチン水溶液 8.8g と、蒸留水 7.0g と、下記 2%界面活性剤 (2) 水溶液 0.4g と、下記 2%界面活性剤 (3) 水溶液 1.2g と、2%ビニルスルホン系化合物 (硬膜剤) 水溶液 8.8g と、20%ジュリマー AC10L A (ポリアクリル酸; 日本純薬 (株) 製) 1.8g とを混合し保護層用塗布液 (1) を調整した。

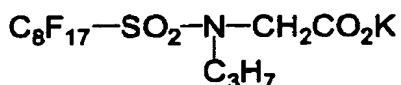
【0217】

【化33】

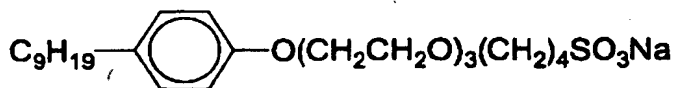
界面活性剤 (2)



界面活性剤 (3)



界面活性剤 (4)



【0218】

【実施例 1】 : マゼンタ発色

厚さ 198  $\mu\text{m}$  の WP 支持体上に、上記感光感熱記録層用塗布液 (1) をコーティングバーを用いて、塗布層全体の乾燥質量が、3.0  $\text{g}/\text{m}^2$  になるように塗布、乾燥した。

この層上に、コーティングバーを用いて、保護層用塗布液 (1) をその塗布層の乾燥質量が 2  $\text{g}/\text{m}^2$  になるように塗布、乾燥して感光感熱記録材料 (1) を

得た。

#### 【0219】

上記感光感熱記録材料(1)を、保護層側から波長532nmの半導体励起のYLF固体レーザー光を用いて、最大照射エネルギー $1.2\text{ mJ/cm}^2$ で、順々に照射エネルギーが変わるようにステップウェッジ状の画像形状に露光した。

上記露光により潜像の形成された記録材料を、110℃の熱板で10秒間加熱した後、この記録材料を38000luxの蛍光灯照射機上で30秒間前記記録材料の記録層表面全体を光照射した。すると、鮮明に発色し、地肌部の白色性の高いステップウェッジ状の画像が得られた。

#### 【0220】

##### <感度の評価>

感度は、各材料の地肌部を形成するまでに要するエネルギー(地肌部を形成するまでのエネルギー)を算出し、感度の指標とした。

従って、感度は数値の小さい程、高感度であることを表す。測定した結果を以下の表1に示す。

#### 【0221】

##### <サーモ処理>

上記より得られた感光感熱記録材料(1)を、温度50℃、相対湿度80%の環境下に、1日間放置した。

#### 【0222】

##### <濃度の測定>

発色濃度( $D_{\text{max}}$ )、地肌カブリ( $D_{\text{min}}$ )及びサーモ処理後の地肌カブリ( $D_{\text{min}} - S$ )は、マクベス透過型濃度計、又はマクベス反射型濃度計(マクベス(株)製)を用いて測定した。

これらの測定結果は、上記結果と併せて以下の表1に示す。

#### 【0223】

##### [実施例2] : マゼンタ発色

実施例1の感光感熱記録層用塗布液(1)を上記感光感熱記録層用塗布液(2)に変更した以外は実施例1と同様に塗布し、乾燥して感光感熱記録材料(2)

を得て、同じく実施例 1 と同様に評価した結果を以下の表 1 に示す。

【 0 2 2 4 】

〔実施例 3〕：マゼンタ発色

実施例 1 の感光感熱記録層用塗布液（1）を上記感光感熱記録層用塗布液（3）に変更した以外は実施例 1 と同様に塗布し、乾燥して感光感熱記録材料（3）を得て、同じく実施例 1 と同様に評価した結果を以下の表 1 に示す。

【 0 2 2 5 】

〔実施例 4〕：マゼンタ発色

実施例 1 の感光感熱記録層用塗布液（1）を上記感光感熱記録層用塗布液（4）に変更した以外は実施例 1 と同様に塗布し、乾燥して感光感熱記録材料（4）を得て、同じく実施例 1 と同様に評価した結果を以下の表 1 に示す。

【 0 2 2 6 】

〔実施例 5〕：マゼンタ発色

実施例 1 の感光感熱記録層用塗布液（1）を上記感光感熱記録層用塗布液（5）に変更した以外は実施例 1 と同様に塗布し、乾燥して感光感熱記録材料（5）を得て、同じく実施例 1 と同様に評価した結果を以下の表 1 に示す。

【 0 2 2 7 】

〔実施例 6〕：シアン発色

実施例 1 の感光感熱記録層用塗布液（1）を上記感光感熱記録層用塗布液（6）に変更し、塗布層全体の乾燥質量が、 $3.5 \text{ g/m}^2$  になるように塗布し、乾燥して感光感熱記録材料（6）を得て、記録レーザーに波長  $657 \text{ nm}$  の半導体励起の Y L F 固体レーザー光を用いて、最大照射エネルギー  $1,2 \text{ mJ/cm}^2$  で、順々に照射エネルギーが変わるようにステップウエッジ状の画像形状に露光した以外は実施例 1 と同様に評価した結果を以下の表 1 に示す。

【 0 2 2 8 】

〔実施例 7〕：シアン発色

実施例 1 の感光感熱記録層用塗布液（1）を上記感光感熱記録層用塗布液（7）に変更し、塗布層全体の乾燥質量が、 $3.5 \text{ g/m}^2$  になるように塗布し、乾燥して感光感熱記録材料（7）を得て、実施例 6 と同様に評価した結果を以下の

表 1 に示す。

【 0 2 2 9 】

〔実施例 8〕：イエロー発色

実施例 1 の感光感熱記録層用塗布液 (1) を上記感光感熱記録層用塗布液 (8) に変更し塗布層全体の乾燥質量が、 $4.5 \text{ g/m}^2$  になるように塗布し、乾燥して感光感熱記録材料 (8) を得て、記録レーザーに波長  $405 \text{ nm}$  の半導体レーザー光を用いて、最大照射エネルギー  $1.2 \text{ mJ/cm}^2$  で、順々に照射エネルギーが変わるようにステップウェッジ状の画像形状に露光した以外は実施例 1 と同様に評価した結果を以下の表 1 に示す。

【 0 2 3 0 】

〔実施例 9〕：イエロー発色

実施例 8 の感光感熱記録層用塗布液 (1) を上記感光感熱記録層用塗布液 (9) に変更し、塗布層全体の乾燥質量が、 $4.5 \text{ g/m}^2$  になるように塗布し、乾燥して感光感熱記録材料 (9) を得て、実施例 8 と同様に評価した結果を以下の表 1 に示す。

【 0 2 3 1 】

〔実施例 10〕：マゼンタ発色

実施例 1 の感光感熱記録層用塗布液 (1) を上記感光感熱記録層用塗布液 (10) に変更した以外は実施例 1 と同様に塗布し、乾燥して感光感熱記録材料 (10) を得た以外は実施例 1 と同様に評価した結果を以下の表 1 に示す。

【 0 2 3 2 】

〔実施例 11〕：多色発色

厚さ  $198 \mu\text{m}$  の WP 支持体上に、上記感光感熱記録層用塗布液 (8) (イエロー発色) をコーティングバーを用いて、塗布層全体の乾燥質量が、 $4.5 \text{ g/m}^2$  になるように塗布し、この層上に、中間層用塗布液 (1) を、コーティングバーを用いて、乾燥質量が  $1.0 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥した。

さらに、この中間層上に、感光感熱記録層用塗布液 (2) (マゼンタ発色) をコーティングバーを用いて、塗布層の乾燥質量が  $6 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥し、この層上に、中間層用塗布液を乾燥質量が  $1.0 \text{ g/m}^2$  になるように

塗布、乾燥した。

さらにこの層上に、感光感熱記録層用塗布液（６）（シアン発色）をコーティングバーを用いて塗布層の乾燥質量が  $3.5 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥し、その層上に、保護層用塗布液（１）を、乾燥質量が  $2.0 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥して設け、感光感熱記録材料（１１）を得た。

上記より得られた感光感熱記録材料（１１）を、保護層側から、波長  $657 \text{ nm}$  の半導体励起の Y L F 固体レーザー光と波長  $632 \text{ nm}$  の半導体励起の Y L F 固体レーザー光と波長  $405 \text{ nm}$  の半導体レーザー光を同時に画像様に照射した。

上記露光により潜像の形成された記録材料を、 $110^\circ\text{C}$  の熱板で 10 秒間加熱した後、この記録材料を  $38000 \text{ lux}$  の蛍光灯照射機上で 30 秒間記録層表面を光照射した。すると、鮮明に多色発色し、地肌部の白色性の高いカラー画像が得られた。感光性記録材料（１１）のサーモ処理前後のカブリ濃度を、上記実施例 1 と同様の方法によって測定し、その結果を以下の表 1 に示す。

#### 【 0 2 3 3 】

##### < 比較例 >

##### 〔比較例 1〕：マゼンタ発色

実施例 1 の感光感熱記録層用塗布液（１）を上記比較例用感光感熱記録層用塗布液（１１）に変更した以外は、実施例 1 と同様に塗布し、乾燥して感光感熱記録材料（１２）を得て、実施例 1 と同様に評価した結果を表 1 に示す。

#### 【 0 2 3 4 】

##### 〔比較例 2〕：シアン発色

実施例 1 の感光感熱記録層用塗布液（１）を上記比較例用感光感熱記録層用塗布液（１２）に変更した以外は、実施例 1 と同様に塗布し、乾燥して感光感熱記録材料（１３）を得て、実施例 6 と同様に評価した結果を表 1 に示す。

#### 【 0 2 3 5 】

##### 〔比較例 3〕：イエロー発色

実施例 1 の感光感熱記録層用塗布液（１）を上記比較例用感光感熱記録層用塗布液（１３）に変更した以外は、実施例 1 と同様に塗布し、乾燥して感光感熱記

録材料(13)を得て、実施例8と同様に評価した結果を表1に示す。

【0236】

【表1】

	感光感熱記録材料	有機ホリート化合物/有機染料 (モル比率)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	Dmax	Dmin (※1)	Dmin-S (サ-モ処理後)
実施例1	感光感熱記録材料(1)	4	10.4	2.30	0.11(M)	0.13
実施例2	感光感熱記録材料(2)	8	0.4	2.20	0.09(M)	0.10
実施例3	感光感熱記録材料(3)	14	0.3	2.25	0.08(M)	0.09
実施例4	感光感熱記録材料(4)	8	1.5	2.20	0.09(M)	0.09
実施例5	感光感熱記録材料(5)	8+8(併用)	0.4	2.20	0.08(M)	0.09
実施例6	感光感熱記録材料(6)	8	0.2	2.20	0.09(C)	0.09
実施例7	感光感熱記録材料(7)	8+8(併用)	0.2	2.10	0.08(C)	0.09
実施例8	感光感熱記録材料(8)	4	0.5	1.70	0.10(Y)	0.11
実施例9	感光感熱記録材料(9)	4+4(併用)	0.4	1.65	0.09(Y)	0.09
実施例10	感光感熱記録材料(10)	8	0.6	2.10	0.09(M)	0.10
実施例11	感光感熱記録材料(11)	—	—	—	0.09(V)	0.10
比較例1	感光感熱記録材料(12)	0.5	100	2.30	0.55(M)	0.58
比較例2	感光感熱記録材料(13)	0.5	50	2.20	0.60(C)	0.65
比較例3	感光感熱記録材料(14)	0.5	125	1.72	0.30(Y)	0.40

\*1=各色素残色マクベス濃度値(イエロー、マゼンタ、シアン&ピジユアル)

M/マゼンタ C/シアン Y/イエロー V/ピジユアル

【0237】

【発明の効果】

本発明によれば、感度、保存性、光定着性、有機色素の消色性等の向上を図った光重合性組成物を提供することができる。

また、本発明の記録材料又は記録方法によれば、現像液等の使用が不要、かつ廃棄物の発生のない完全ドライの処理系で、青～赤色レーザー又は小型で安価な赤外レーザー等を用いて記録することができ、かつ高感度で、地肌部の白色性に優れ、高感度かつ高精鋭の高画質な白黒又はカラーの画像を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感度、保存性、光定着性、有機色素の消色性等の向上を図った光重合性組成物及びそれを用いた記録材料と記録方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも付加重合性不飽和結合を有する重合可能な化合物と、有機色素と、下記式（I）で表される有機ホウ素化合物と、を有する光重合性組成物であって、前記有機色素 1 モルに対して単独又は複数種の前記有機ホウ素化合物を 1 モル以上有することを特徴とする光重合性組成物。

【化 1】

一般式（I）



（式中、R は、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アルキニル基、アリサイタリック基、複素環基、及びこれらの誘導体等から選択される。X は、アルカリ金属、4 級アンモニウム、ピリジニウム、キノリニウム、ジアゾニウム等を表す。）

【選択図】 なし

特2001-193126

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社